

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию
Казанский государственный университет

А.М. Леушин

Теория оптических спектров

Часть I Классические методы

Учебное пособие

Казань - 2007

УДК 539.184.2
535.37

Печатается
по решению Редакционно-издательского совета
физического факультета

Рецензент:

Казаков Б.Н., доцент каф. квантовой электроники и радиоспектроскопии
Казанского государственного университета.

Леушин А.М. Теория оптических спектров. Часть I Классические методы. Учебное пособие. Казань, 2007, 107 с.

Пособие посвящено теории оптических спектров ионов переходных и редкоземельных элементов. Рассматриваются основные физические представления, лежащие в основе современной теории атомов и ионов с незаполненными электронными оболочками. В настоящей первой части развивается математический аппарат теории, как свободных, так и примесных ионов, базирующийся на классических методах, которые в последнее время опять находят широкое применение.

Пособие предназначено для студентов, специализирующихся по кафедрам теоретической физики и квантовой электроники и радиоспектроскопии. Оно может оказаться полезным и для всех тех, кто занимается вопросами твердого тела, магнетизма и оптики и желает углубить свои знания по квантовой механике атома.

Оглавление

Предисловие.....	4
1. Приближение центрального поля.....	8
2. Учет взаимодействия электронов.....	17
2.1. Электростатическое взаимодействие электронов.....	17
2.2. Спин-орбитальное взаимодействие электронов.....	18
3. Общая картина расщепления конфигураций	22
3.1. Спектральные термы	22
3.2. Нахождение термов многоэлектронных конфигураций.....	25
3.3. Тонкая структура термов	29
3.4. Приближение <i>jj</i> -связи.....	32
4. Оператор углового момента	37
5. Матрицы кулоновского и спин-орбитального взаимодействий.....	39
6. <i>3j</i> -символы.....	45
6.1. Вычисление коэффициентов векторной связи.....	45
6.2. Получение общей формулы для коэффициентов Клебша-Гордона..	46
6.3. Свойства коэффициентов Клебша-Гордона	51
6.4. Ортогональность <i>3j</i> -символов	55
7. Слетеровские детерминанты	58
8. Матричные элементы на слетеровских детерминантах	62
8.1. Матричные элементы одно частичных операторов.....	63
8.2. Матричные элементы двух частичных операторов	66
9. Матричные элементы кулоновского взаимодействия электронов.....	70
10. Конфигурация трех эквивалентных электронов	80
10.1. Метод диагональных сумм	80
10.2. Эквивалентность дырок и электронов	87
10.3. Матричные элементы спин-орбитального взаимодействия.....	88
11. Сравнение теории с экспериментальными данными	97
Библиография.....	106
Цитированная литература.....	106
Рекомендуемая литература	107

Предисловие

Предлагаемое пособие посвящено теории оптических спектров ионов переходных и редкоземельных элементов, находящихся во внутрикристаллических электрических и внешнем магнитном полях. Более широкое название "Теория оптических спектров", вынесено в заголовок для того, чтобы соответствовать названию спецкурса, фигурирующего в действующем учебном плане.

Интерес к ионам элементов различных переходных групп, которые охватывают почти половину элементов периодической системы, обусловлен, с одной стороны тем, что именно с их электронами, располагающимися на незаполненных d и f – оболочках, связано большинство магнитных свойств вещества. С другой стороны, такие ионы, оказавшись в кристаллической решетке и подчиняясь коллективным закономерностям, в значительной степени сохраняют свои индивидуальные свойства, которыми они обладали в свободном состоянии.

Сочетание индивидуальных черт, предопределенных закономерностями свободного атома, со свойствами высокоорганизованного кристаллического окружения создает достаточно сложную картину энергетического спектра таких кристаллов. Однако, если число ионов переходных элементов в кристалле не велико (например, они входят в качестве примесей), и кристаллы обладают преимущественно ионным типом связи, то появляется надежда на относительную простоту расшифровки наблюдаемого спектра. Оптические спектры таких кристаллов состоят из широких полос собственного поглощения кристаллической основы и многих дополнительных полос и линий, обусловленных парамагнитными центрами, образованными ионами элементов переходных групп. Благодаря наличию последних, примесные кристаллы, с одной стороны, могут давать очень ценную информацию о структуре твердого тела и характере взаимодействий в нем, а, с другой, – оказываются носителями свойств, использование которых открыло огромные возможности научных и технических приложений.

Потребности квантовой электроники и других областей техники привели к бурному росту работ по изучению примесных кристаллов методами ЭПР и оптической спектроскопии.

Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования показали, что основные закономерности оптических и микроволновых спектров можно понять, рассматривая взаимодействие света и радиоволн с незаполненной электронной оболочкой примесного иона, подверженного действию кристаллического поля.

Это обстоятельство позволяет применить к изучению кристаллов мощные вычислительные методы теории свободного атома, роль кристалла в которой можно учесть дополнительными членами оператора энергии. Однако сами примесные ионы, состоящие из нескольких десятков электронов, часть из которых находится на незаполненных оболочках, сами по себе, являются тоже достаточно сложными системами.

Между тем в курсе квантовой механики обычно подробно останавливаются на самой простой атомной системе - атоме водорода, оставляя в стороне весь остальной огромный материал по спектрам более тяжелых атомов (за исключением иногда еще атома гелия). В результате большой круг вопросов теории атомных спектров и мощные вычислительные методы, развитые за годы, прошедшие после первых работ Бора и особенно за последние годы оказываются неизвестными. Причина этого обстоятельства кроется в том, что волновое уравнение допускает решение в замкнутой форме только для самых простейших случаев. Для анализа же свойств сложных систем необходимо делать ряд упрощающих предположений и прибегать к помощи приближенных методов, изложение которых выходит за рамки курсов квантовой механики. Непосредственной целью упрощающих предположений является обычно облегчение математических трудностей, но в их основе лежат физические соображения. После того, как сделаны допущения и выбраны приближения, задача сводится обычно к строгому математическому расчету атомной структуры и к установлению на их основе тех последствий, к которым они приводят.

Общепринятые методы осуществления этих двух этапов, разработанные к середине сороковых годов прошлого столетия, были подытожены в классической монографии Кондона и Шортли "Теория атомных спектров" [1]. Изложенные в ней первоначальные допущения остаются, пожалуй, неизменными и на сегодняшний день, в то время как, вторая стадия анализа, часто наиболее трудоемкая, в настоящее время изменилась до неузнаваемости, после того как Д. Рака в период с 1942 по 1949г. в *Physical Review* опубликовал четыре работы под общим названием "Теория сложных спектров" [2-5].

До появления этих работ для того, чтобы найти энергии термов сложных атомов, следовали ряду стандартных правил, сформулированных Слетером [6]. Для улучшения методики нахождения этих энергий Рака предложил ряд концепций, оказавшихся очень плодотворными. Так во второй из своих работ он ввел понятие тензорных операторов, в третьей статье развил концепцию так называемых “генеалогических коэффициентов”, характеризующих связь данного терма с термами его порождающими. Наконец, в четвертой, самой замечательной из всей серии работ, он применил к проблеме нахождения энергий термов конфигураций f эквивалентных электронов теорию непрерывных групп.

Однако новые методы Рака долгое время оставались достоянием лишь немногих физиков теоретиков-специалистов и не принимались на вооружение широким кругом физиков, особенно спектроскопистов. Правда, они сразу же получили дальнейшее развитие в применении к теории ядра. Сравнительное же безразличие к ним спектроскопистов объяснялось следующими причинами. Во-первых, большинство теоретических задач, с которыми приходилось сталкиваться атомным спектроскопистам, могли быть решены старыми методами, изложенными в книге Кондона и Шортли. Во-вторых, широко используемые в методах Рака, так называемые “коэффициенты Рака”, или $6j$ -символы, оказались очень трудоемкими для вычисления. Более же абстрактные представления непрерывных групп оказались еще более эффективным барьером. Но вскоре, после того как для многих $6j$ -символов и генеалогических коэффициентов были составлены таблицы, положение резко изменилось. Этому обстоятельству в не меньшей мере способствовал еще и тот факт, что с увеличением доступности элементов группы редких земель и трансурановых элементов были стимулированы исследования микроволновых и оптических спектров таких элементов как свободных, так и с появлением квантовых парамагнитных усилителей – мазеров и лазеров, ионов расположенных в кристаллических решетках. Атом редкой земли или элемента группы актинидов очень часто обладает рядом электронов вне заполненной оболочки, причем характерная ситуация такова, что конфигурация содержит ряд f эквивалентных электронов. Для электронов с такими большими величинами угловых моментов методы Кондона и Шортли требуют длительных и трудоемких вычислений, в то время как “техника Рака” дает результаты почти мгновенно.

Подводя итог сказанному, можно теорию атома по аналогии с разделением всей физики на классическую, существовавшую до квантовой

механики и теории относительности, и современную, основанную на квантовых представлениях с привлечением релятивистской теории пространства-времени, также разделить на две стадии, правда, обе квантовые, поскольку до квантовой механики теории атома не существовало вообще. Первый этап – это господство в теории классических методов Кондона и Шортли и второй этап – этап техники Рака.

Для того, чтобы в полной мере осознать новые результаты, мы начнем знакомство с теорией атома со старых классических методов, поскольку в настоящее время благодаря широкой доступности вычислительной техники, они опять стали находить широкое практическое применение. Более того, мы остановимся вначале на изложении основных физических представлений, лежащих в основе современной теории атома.

Пособие подготовлено на кафедре теоретической физики Казанского государственного университета при поддержке Министерства образования и науки РФ (грант МОН РФ РНП.2.1.1.7348).

А.М. Леушин.

Декабрь 2007г.

1. Приближение центрального поля

Приближение центрального поля является исходным пунктом теории всех, кроме самых легких атомов. Представим себе атом, состоящим из ядра с зарядом Ze , где e – элементарный заряд, а Z – порядковый номер элемента, окруженного N электронами с массой m и зарядом $-e$. Если пренебречь всеми, зависящими от спинов электронов взаимодействиями, такими как спин-орбитальное, спин-спиновое и т.д., и всеми ядерными эффектами, например, конечностью размеров и массы ядра, его спином и т.д., то нерелятивистский гамильтониан такой системы можно записать в виде

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze}{r_i} \right) + \sum_{j>i=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (1.1)$$

Здесь r_i – абсолютная величина радиуса-вектора i -го электрона от ядра (положение ядра выбрано за начало координат), r_{ij} – расстояние от i -го до j -го электрона, p_i – оператор импульса i -го электрона. Суммирование в первых двух слагаемых ведется по всем N электронам. В последнем члене суммирование идет по всем парам электронов ($i \neq j$), причем каждая пара встречается один раз. Первое слагаемое в уравнении (1.1) описывает кинетическую энергию электронов, второе – кулоновское взаимодействие электронов с ядром и последнее слагаемое – кулоновское взаимодействие электронов друг с другом.

Для одного электрона уравнение Шредингера $H\psi = E\psi$ с гамильтонианом (1.1) можно решить точно (задача об атоме водорода). Решение представляет собой функцию вида, $\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$, где $R_{nl}(r)$ – радиальная волновая функция, зависящая от двух квантовых чисел: главного n и орбитального l , а $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ – угловая сферическая функция, зависящая от сферических углов ϑ и φ , и определяемая равенствами

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = (-1)^m i^l \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}, \quad (1.2)$$

где $P_l^m(\cos \vartheta)$ – присоединенный полином Лежандра

$$P_l^m(x) = \frac{(1-x)^{\frac{1}{2}}}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l. \quad (1.3)$$

Обратим внимание на своеобразный выбор фазового множителя у сферической функции. Такой выбор считается наиболее естественным с точки зрения общей теории сложения моментов. Кстати сказать, такой выбор сделан в новом издании книги Ландау и Лифшица “Квантовая механика” [7]. Этот выбор отличается от того, который делается в математических руководствах, множителем $(-1)^m i^l$ и отличается от выбора фаз книги Кондона и Шортли [1] множителем i^l .

В случае атома, содержащего более одного электрона, вторая сумма в (1.1) не позволяет разделить переменные в уравнении Шредингера. Кроме того, эта сумма не достаточно мала, чтобы ее можно было на первом этапе опустить, а затем рассматривать в качестве возмущения. Поэтому развитие теории атома пошло по такому пути. Было предположено, что движение каждого электрона можно мыслить себе как движение в поле ядра и в некотором сферически симметричном поле, создаваемом в месте нахождения данного электрона всеми остальными электронами, т.е. допустили, что электрон движется в поле, характеризуемом сферически симметричным потенциалом $-U(r_i)/e^1$. С этим предположением новый приближенный гамильтониан системы можно записать в виде:

$$H' = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right], \quad (1.4)$$

где суммирование происходит по всем N электронам. Это приближение, по-видимому, будет хорошим в том случае, когда отклонение потенциала отдельного электрона от $-U(r_i)/e$, вызванное прохождением поблизости других электронов, будет относительно мало. Это и в самом деле будет иметь место, так как постоянный ядерный потенциал примерно в Z раз больше флуктуирующего потенциала, определяемого проходящими поблизости электронами. Кроме того, последний лишь весьма слабо (по закону обратной пропорциональности) зависит от расстояния.

Решив теперь задачу для гамильтониана (1.4), мы затем разность гамильтонианов $H - H'$, можем учесть как возмущение. Нетрудно видеть, что переменные в уравнении Шредингера

$$\sum_{i=1}^N \left[\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + U(r_i) \right] \psi' = \sum_{i=1}^N [H_i] \psi' = E' \psi' \quad (1.5)$$

¹ Конкретное выражение такого потенциала обычно получают в численном виде решая уравнения Хартри-Фока, либо подбирают некоторую его модель в аналитической форме.

разделяются некоторым набором функций $\psi_i(k_i)$, зависящих от координат только соответствующих электронов. В самом деле, записывая волновую функцию в виде

$$\psi' = \prod_{i=1}^N \psi_i(k_i)$$

и деля на нее уравнение (1.5), получаем

$$\sum_{i=1}^N \left[\frac{H_i \psi_i(k_i)}{\psi_i(k_i)} \right] = E'.$$

В этом выражении каждый член суммы зависит от переменных только одного электрона, а вся сумма равна константе. Это может иметь место только тогда, когда каждое слагаемое тоже является константой. Таким образом, уравнение (1.5)

$$\sum_{i=1}^N \left[\frac{H_i \psi_i(k_i)}{\psi_i(k_i)} \right] = \sum_{i=1}^N E_i(k_i) = E'$$

разделяется на совокупность уравнений для отдельных электронов

$$H_i \psi_i(k_i) = E_i(k_i) \psi_i(k_i) \quad (i = 1, \dots, N).$$

Тогда полное решение уравнения (1.5) можно записать в виде

$$\psi' = \prod_{i=1}^N \psi_i(k_i), \quad E' = \sum_{i=1}^N E_i(k_i). \quad (1.6)$$

Опустив ненужные теперь индексы электронов, мы найдем, что результирующее уравнение для любого электрона будет иметь вид

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(r) \right] \psi(k) = E \psi(k). \quad (1.7)$$

Различие между уравнением (1.7) и уравнением Шредингера для атома водорода состоит лишь в том, что в качестве оператора потенциальной энергии, вместо $-e^2/r$, здесь стоит $U(r)$. Поэтому нормированное решение уравнения (1.7) для связанных состояний можно записать в виде

$$\psi(k) = r^{-1} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi), \quad (1.8)$$

где сферическая функция определяется равенствами (1.2) и (1.3). Радиальная функция $r^{-1}P_{nl}(r)$ ¹ зависит от потенциала центрального поля $-U(r)/e$ и записана в таком виде для того, чтобы в дальнейшем в интегралах по радиальным переменным сократить множитель r^2 , который появляется в якобиане при переходе к сферической системе координат. Символ k в аргументе волновой функции следует понимать как набор тройки квантовых чисел $k = (n l m_l)$.

В атоме водорода, когда потенциальная энергия при всех r равна $-e^2/r$, электрон имеет бесконечное число дискретных уровней энергии, характеризуемых квантовым числом n . Для потенциальной энергии $U(r)$ также можно ожидать наличия бесконечного числа уровней энергии, поскольку на больших расстояниях от ядра потенциальная энергия нейтрального атома имеет такой же кулоновский вид $-e^2/r$, так как при удалении электрона от ядра он оказывается в поле отдельного положительно заряженного иона.

Однако между этими двумя случаями имеется существенное различие, заключающееся в том, что вырождение уровней энергии по орбитальному квантовому числу l при данном квантовом числе n в нестрогом кулоновском центральном поле снимается. Это связано с тем, что при малых значениях момента количества движения l электрон в среднем ближе подходит к ядру, а там притяжение становится сильнее, чем для потенциала $U(r) = -e^2/r$, так как ядро уже не так полно экранируется остальными электронами. Поэтому состояния с меньшими l при заданном n будут обладать алгебраически меньшей энергией. С другой стороны, вырождение по азимутальному квантовому числу m_l не снимется, так как оно имеет место в любом сферически симметричном поле. Орбитальные квантовые числа l и m_l по своему смыслу остаются теми же самыми, что и в задаче об атоме водорода, а вот квантовое число n представляет собой обобщение главного квантового числа, фигурирующего в задаче об атоме водорода. Как и в атоме водорода выражение $n-l-1$ представляет собой число узлов радиальной части волновой функции, так что орбитальное квантовое число l не может превышать $n-1$.

¹ Наиболее последовательным методом получения радиальных функций многоэлектронных атомов является метод Хартри-Фока, который будет обсуждаться во второй части данного пособия после изложения операторной техники Рака.

Вспомним далее о том, что каждый электрон обладает спином и наличие его можно учесть, умножая функцию $\psi(k)$, характеризующую орбитальное движение, либо на спиновую функцию α , либо на спиновую функцию β , в соответствии с двумя возможными проекциями спина ($m_s = \pm 1/2$) на ось z .

При образовании функции $\psi' = \prod_{i=1}^N \psi_i(k_i)$ мы считали $\psi_1(k_1), \psi_2(k_2), \psi_3(k_3), \dots$ функциями координат электронов с номерами 1, 2, 3, Однако ясно, что любая перестановка в ψ' номеров электронов относительно функций также даст решение уравнения Шредингера, поскольку различные электроны неразличимы между собой. Переставляя таким образом номера электронов относительно функций, мы, очевидно, можем составить всего $N!$ произведений типа ψ' . Из-за наличия спинов электронов каждое из таких произведений должно быть умножено на N спиновых функций, по одной на каждый электрон. Так как любая из получаемых функций ψ' описывает поведение системы в состоянии с энергией E' , то, следовательно, уровень энергии E' обладает вырождением высокой кратности, возникающим благодаря динамической эквивалентности электронов. Вследствие этого обстоятельства в качестве функции, описывающей систему, может быть взята и любая линейная комбинация $N!$ произведений типа ψ' . Из всех возможных линейных комбинаций этих сложных произведений приемлемы, в качестве собственных функций, которые могут встретиться в природе, только такие, которые полностью антисимметричны по отношению к одновременной перестановке пространственных и спиновых переменных любой пары электронов, что является математическим выражением принципа Паули. Этот принцип ограничивает исходные волновые функции так называемыми “слетеровскими детерминантами”. В качестве примера такого детерминанта для атома с тремя электронами можно привести функцию

$$\psi' = (3!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(k_1)\alpha_1 & \psi_1(k_1)\beta_1 & \psi_1(k_2)\alpha_1 \\ \psi_2(k_1)\alpha_2 & \psi_2(k_1)\beta_2 & \psi_2(k_2)\alpha_2 \\ \psi_3(k_1)\alpha_3 & \psi_3(k_1)\beta_3 & \psi_3(k_2)\alpha_3 \end{vmatrix}.$$

Работу с этими детерминантами к счастью облегчает тот факт, что нет необходимости детерминанты выписывать полностью, так как вся необходимая информация поставляется диагональными элементами. Запись детерминантов можно упростить, если вместо спиновых функций α и β , т.е. вместо ($m_s = \pm 1/2$) ставить просто знаки “плюс” и “минус” над системой

орбитальных квантовых чисел, номера электронов опустить, а набор квантовых чисел заключить в фигурные скобки. Приведенный выше детерминант тогда будет выглядеть так

$$\psi' = \left\{ \begin{matrix} + & - & + \\ k_1 & \bar{k}_1 & k_2 \end{matrix} \right\} \quad (1.9)$$

Свойства таких функций определяются свойствами определителей. Например,

$$\left\{ \begin{matrix} + & - & + \\ k_1 & \bar{k}_1 & k_2 \end{matrix} \right\} = - \left\{ \begin{matrix} - & + & + \\ k_1 & \bar{k}_1 & k_2 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} - & + & + \\ k_1 & k_2 & \bar{k}_1 \end{matrix} \right\}, \quad (1.10)$$

т.е. определитель меняет знак при нечетном числе перестановок столбцов или строк и остается неизменным при четном их числе.

При изучении общих свойств слетеровских детерминантов часто бывает удобно спиновое квантовое число m_s включить в набор орбитальных квантовых чисел $k = (nlm_l)$ и тогда для четверки квантовых чисел используется обозначение $K = (nlm_l m_s)$. Раскрывая в этом случае слетеровский детерминант, получим

$$\{K_1 K_2 K_3 \dots K_N\} = (N!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^p P \psi_1(K_1) \psi_2(K_2) \psi_3(K_3) \dots \psi_N(K_N), \quad (1.11)$$

где суммирование распространяется на все P перестановок номеров электронов среди состояний, определяемых наборами квантовых чисел $K_1, K_2, K_3, \dots K_N$, а p – четность перестановки: $p = +1$, если перестановка четная, и $p = -1$, если она нечетна.

Антисимметричность волновой функции не разрешает утверждать, что определенный электрон имеет заданную индивидуальную систему квантовых чисел. Однако до того, как теория была окончательно разработана у спектроскопистов образовалась привычка говорить, например, что атом содержит два $1s$ -электрона и один $2p$ -электрон; эта терминология употребляется и до сих пор. Надо только всегда отдавать себе отчет в том, что при таком утверждении выражение “ nl -электрон” относится к появлению в полной системе квантовых чисел отдельной системы, имеющей квантовые числа nl . Точно также мы можем сказать, что атом имеет два электрона в оболочке $1s$ и один электрон в оболочке $2p$.

Поскольку число уровней энергии отдельных электронов бесконечно велико, то комбинирование их в полную энергию E' дает также бесконечно большое число дискретных уровней энергии всего атома в приближении центрального поля. Вследствие того, что уровень энергии $E(k)$ каждого

электрона вырожден по пространственным ориентациям его орбитального и спинового моментов, энергию всего атома можно характеризовать, задавая значения только главных квантовых чисел и орбитальных моментов всех электронов, т.е. задавать ее с помощью перечня символов $(n_1 l_1)(n_2 l_2)(n_3 l_3) \dots (n_N l_N)$, или с помощью расположения электронов по состояниям, характеризуемым главным квантовым числом и орбитальным моментом. При этом говорят, что такое расположение электронов по состояниям с n и l задает электронную конфигурацию атома. При этом вместо цифр 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, ... для обозначения квантового числа l используются буквы $s, p, d, f, g, h, i, k, \dots$. Если символы (nl) встречаются несколько, например, j раз, то у этих символов сверху ставят индекс j т.е. пишут $(nl)^j$. Очевидно, когда индекс j становится равным $2(2l+1)$, то возникает замкнутая оболочка, что означает, что присутствуют все наборы квантовых чисел $K = (nl m_l m_s)$, возможные при данных n и l . Наличие всех азимутальных чисел придает замкнутой оболочке инертный характер, и поэтому в слетеровском детерминанте обычно нет необходимости выписывать соответствующие ей квантовые числа. Такое упрощение полезно еще и потому, что наличие замкнутых оболочек является общим свойством энергетически низко расположенных конфигураций. Электроны с одинаковыми n и l называются эквивалентными. Один из уровней энергии атома является нижним, или говорят, что одна из конфигураций является основной, выше располагаются возбужденные конфигурации.

Основные электронные конфигурации многих атомов можно получить, зная только последовательность, в которой возрастают энергии электронных оболочек. Сведения об этой последовательности, в свою очередь, можно получить теоретическим путем, решая уравнения (1.7), но более надежным представляется возможность извлечь ее из спектроскопических данных, т. е. из известных и интерпретированных оптических спектров. Эта последовательность такова:

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, [4s, 3d], 4p, [5s, 4d], 5p, [6s, 4f, 5d], 6p, [7s, 5f, 6d],$$

где в скобки заключены оболочки, имеющие почти одинаковую энергию, так что они необязательно заполняются в указанном порядке. Близость энергии этих оболочек связана с тем, что увеличение n и уменьшение l приводит к противоположным результатам. Так состояние $4s$, которое в атоме водорода имеет энергию большую, чем состояние $4d$, сдвигается в многоэлектронном атоме вниз благодаря тому, что при малом моменте количества движения электрон глубже проникает внутрь атома. В пределах

каждой скобки оболочка s всегда заполняется первой, хотя она может терять один или оба электрона по мере заполнения других указанных в скобках оболочек. Исключая оболочки, стоящие в скобках, вышеприведенный порядок всегда соблюдается. Например, основная электронная конфигурация атома титана Ti (Ti I)¹ (порядковый номер элемента $Z = 22$, число электронов $N = 22$) такова: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$. Когда же у атома титана отрывают три электрона и он становится трехвалентным ином Ti³⁺ (Ti IV), то сначала уходят два электрона с оболочки $4s$ и затем один электрон с оболочки $3d$ и основная конфигурация Ti³⁺ (порядковый номер элемента $Z = 22$, число электронов $N = 19$) становится такой: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$. В качестве еще одного примера запишем электронную конфигурацию² трехвалентного иона неодама Nd³⁺ (Nd IV) (порядковый номер элемента $Z = 60$, число электронов $N = 57$):

$$\underbrace{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6}_{\text{Конфигурация из заполненных оболочек нейтрального атома ксенона Xe I}} (54 \text{ электрона}) 4f^3.$$

Волновая функция атома с конфигурацией, содержащей заполненные оболочки, не меняется существенным образом от порядка перечисления отдельных оболочек. Однако два различных порядка могут привести к функциям, имеющим противоположные знаки, т.е. к различному выбору произвольной фазы. Имея это обстоятельство в виду, мы должны квантовые числа в волновых функциях для определенности перечислять каким-то раз навсегда принятым образом. Условимся оболочки перечислять в порядке возрастания их энергии, а в пределах оболочки для удобства также примем стандартный порядок расположения квантовых чисел. Системы квантовых чисел будем представлять в порядке уменьшающихся значений m_l , система $m_s = 1/2$ будет помещаться перед системой $m_s = -1/2$, если только обе имеют одно и то же значение квантового числа m_l . Если принять этот стандартный порядок, который мы будем называть нормальным, то системы в заполненных оболочках не нуждаются в подробном перечислении, а значения квантовых чисел m_l и m_s необходимо указывать только для электронов незаполненных оболочек. По причинам, которые подробно

¹ В работах по оптической спектроскопии принято степени ионизации атомов обозначать римскими цифрами: для нейтрального атома используется цифра I, для однократно ионизированного атома – цифра II, для двукратно ионизированного атома используется цифра III и т.д.

² В дальнейшем, говоря о конфигурации, слово основная мы часто будем опускать, так как большей частью приходится иметь дело именно с основными конфигурациями.

раскроются в дальнейшем, не будет необходимости в слетеровских детерминантах квантовые числа заполненных оболочек писать вообще, поэтому в последнем из вышеприведенных примеров иона Nd^{3+} волновые функции приближения центрального поля можно записывать в виде

$$\left\{ \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 3 & 2 & 1 \end{smallmatrix} \right\}, \left\{ \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 3 & 1 & -2 \end{smallmatrix} \right\}, \left\{ \begin{smallmatrix} - & - & + \\ 0 & -1 & -3 \end{smallmatrix} \right\} \text{ и т.д.}, \quad (1.12)$$

так как в незамкнутой оболочке $4f$ находятся только три электрона. В системе квантовых чисел величина орбитального момента также не приведена, поскольку все электроны эквивалентны.

2. Учет взаимодействия электронов

Гамильтониан H' (1.4) дает серию уровней энергии, которые мы называли конфигурациями. Каждый из этих уровней очень сильно вырожден и представляется большим количеством слетеровских детерминантов. Это вырождение обусловлено независимостью энергии отдельных электронов от пространственной ориентации орбитальных и спиновых моментов. Кратность вырождения g , или, так называемый, статистический вес конфигураций, не содержащих эквивалентных электронов, подсчитывается как произведение вида: $g = 2(2l_1+1)2(2l_2+1)...$ Для конфигурации эквивалентных электронов l^N статистический вес определяется, очевидно, числом различных комбинаций, которые можно составить из возможных квантовых чисел m_l и m_s с учетом принципа запрета Паули. Число таких комбинаций равно числу сочетаний по N из $N_l = 2(2l+1)$, т. е.

$$g = \frac{N_l(N_l-1) \dots (N_l-N+1)}{N!} = \frac{N_l!}{N!(N_l-N)!}.$$

Так, например, слетеровских детерминантов вида (1.12) существует $364 = C_{14}^3 = 14 \cdot 13 \cdot 12 / 1 \cdot 2 \cdot 3$, и это для конфигурации, у которой на незаполненной оболочке находятся всего три электрона!

2.1. Электростатическое взаимодействие электронов

Вспомним теперь, что гамильтониан центрального поля является лишь приближением к гамильтониану H (1.1) и нам следует, для того чтобы сделать следующий шаг, учесть разность гамильтонианов

$$H - H' = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{Ze}{r_i} - U(r_i) \right] + \sum_{j>i=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (2.1)$$

При вычислении энергии, обусловленной этими членами гамильтониана, мы допустим, что возмущенные собственные функции, представляющие собой, вообще говоря, линейные комбинации волновых функций различных электронных конфигураций, фактически содержат, главным образом, вклад лишь от какой-нибудь одной конфигурации. Это действительно имеет место, если элементы матрицы возмущения, содержащие функции различных конфигураций, малы по сравнению с разностями

невозмущенных энергий отдельных конфигураций. В действительности это всегда выполняется для основной и первых возбужденных конфигураций, правда, есть и исключения из этого правила. Как бы то ни было, а развитие теории пошло по такому пути, что в первом приближении расстояния между отдельными конфигурациями считаются достаточно большими для того, чтобы разные конфигурации можно было исследовать порознь последовательно конфигурацию за конфигурацией. Такой подход называется одно конфигурационным приближением.

При рассмотрении одной изолированной конфигурации влияние первой суммы в гамильтониане (2.1) можно не учитывать, так как этот член гамильтониана приводит к сдвигу всей конфигурации в целом, вследствие того, что входящие в него члены изменяют энергию каждого электрона и служат некоторой добавкой к энергиям $E(k_i)$. Оставшийся член гамильтониана (2.1) обозначим через H_{EL}

$$H_{\text{EL}} = \sum_{j>i=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (2.2)$$

Кулоновское взаимодействие электронов H_{EL} различно для различных состояний одной и той же конфигурации и, таким образом, частично снимает вырождение последней, существующее в приближении центрального поля.

2.2. Спин-орбитальное взаимодействие электронов

Однако мы будем не последовательны, если не вспомним, что наш гамильтониан является нерелятивистским, а некоторые из релятивистских взаимодействий такие же по порядку величины, что и H_{EL} . Релятивистские взаимодействия в случае одного электрона могут быть строго получены из уравнения Дирака, однако рассмотрение релятивистской теории не входит в наши планы и само по себе может составить предмет самостоятельного курса. Но, как следует из уравнения Дирака, если скорость электрона v мала по сравнению со скоростью света c , то релятивистские взаимодействия можно представить в виде добавочных членов в нерелятивистском гамильтониане. Из них наиболее важным для наших целей является спин-орбитальное взаимодействие. Спин-орбитальное взаимодействие физически обусловлено взаимодействием магнитного момента электрона с магнитным полем, возникающим при его орбитальном движении. Поскольку этот эффект является полностью релятивистским, рассмотрим

псевдодоказательство его существования, взятое из работ, выполненных до появления теории Дирака, и приводящих к правильному результату.

Пусть один электрон движется со скоростью \mathbf{v}_i относительно ядра и всех остальных электронов. Тогда в системе координат, в которой он покоится, ядро и все остальные электроны движутся со скоростью $-\mathbf{v}_i$. Также движется и их эффективное электрическое поле, характеризуемое вектором напряженности \mathbf{E}_i . Связанное с движущимся электрическим полем магнитное поле \mathbf{H}_i , согласно релятивистским формулам преобразования, составляет в первом порядке по отношению величины скорости электрона к скорости света v/c величину

$$\mathbf{H}_i = -\frac{1}{c}[\mathbf{E}_i \mathbf{v}_i] = -\frac{1}{ec}[\text{grad}U(r_i) \mathbf{v}_i], \quad (2.3)$$

так как $\mathbf{E}_i = -\text{grad}[-U(r_i)/e]$. В силу того, что потенциал $U(r_i)$ сферически симметричен для градиента его будем иметь $\text{grad}U(r_i) = \frac{dU(r_i)}{dr_i} \frac{\mathbf{r}_i}{r_i}$. Поэтому

для напряженности магнитного поля найдем

$$\mathbf{H}_i = -\frac{1}{ecr_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} [\mathbf{r}_i \mathbf{v}_i] = -\frac{1}{emcr_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} [\mathbf{r}_i \mathbf{p}_i] = -\frac{1}{emcr_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} \mathbf{l}_i, \quad (2.4)$$

где \mathbf{p}_i – импульс электрона, а \mathbf{l}_i – его орбитальный момент. Спиновый магнитный момент электрона \mathbf{M}_s , который через его спин \mathbf{s} записывается в виде $\mathbf{M}_s = \frac{e}{mc} \mathbf{s}$ ¹, в магнитном поле с напряженностью \mathbf{H} обладает энергией

$H_{so} = -(\mathbf{M}_s \mathbf{H})$. Подставляя сюда выражения напряженности магнитного поля и спинового магнитного момента, для спин-орбитального взаимодействия получаем

$$H_{so} = \frac{1}{m^2 c^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} (\mathbf{s}_i \mathbf{l}_i). \quad (2.5)$$

Это выражение справедливо и в системе координат, связанной с ядром, так как в первом порядке по v/c выражение энергии в обеих системах координат имеет один и тот же вид. Томас и Френкель показали, что если исходить из модели электрона как вращающегося волчка, то выражение

¹ Необходимо иметь в виду, что гиромагнитное отношение для спинового момента в два раза больше, чем для орбитального момента.

(2.5) необходимо умножить на $\frac{1}{2}$. Поэтому правильный результат для энергии спин-орбитального взаимодействия дается формулой:

$$H_{\text{so}} = \frac{1}{2m^2c^2r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} (\mathbf{s}_i \mathbf{l}_i). \quad (2.6)$$

Именно это выражение и получается из теории Дирака. Если спиновый и орбитальный моменты электрона измерять в единицах постоянной Планка \hbar , что мы уже и делали, не говоря об этом, то выражение (2.6) можно переписать еще и так

$$H_{\text{so}} = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} (\mathbf{s}_i \mathbf{l}_i). \quad (2.7)$$

Для многоэлектронного атома выражение (2.7) необходимо заменить на сумму

$$H_{\text{so}} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) (\mathbf{s}_i \mathbf{l}_i), \quad (2.8)$$

где

$$\xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} \quad (2.9)$$

характеризует величину спин-орбитального взаимодействия.

Для свободных атомов и ионов сумма взаимодействий $H_{\text{EL}} + H_{\text{SO}}$ является самым большим вкладом в возмущение конфигураций электронов. Под ее влиянием каждая конфигурация расщепляется на уровни, для нахождения которых к совокупности состояний конфигурации, описываемых слетеровскими детерминантами, необходимо применить возмущение $H_{\text{EL}} + H_{\text{SO}}$. Набор всех детерминантов данной конфигурации получается перечислением всех возможных значений систем квантовых чисел. Непосредственный учет возмущения, как известно, сводится к вычислению его матричных элементов, строки и столбцы которых нумеруются с помощью детерминантов, и последующему решению векового уравнения. К несчастью, эта процедура приемлема лишь для самых простых конфигураций. В рассмотренном выше примере иона Nd^{3+} , обладающего конфигурацией $4f^3$, необходимо вычислить $364 \times 364 = 132496$ матричных элементов. Не говоря уже об утомительности, а порой и физической невозможности все их вычислить, эта методика не позволяет проникнуть в структуру конфигурации и не дает способа нумерации собственных значений и не учитывает того факта, что при решении

векового уравнения часто появляются одинаковые корни. Для того, чтобы получить возможность уменьшения трудностей такого непосредственного подхода, мы попытаемся сначала представить себе общую картину расщепления конфигураций под действием электростатического и спин-орбитального взаимодействия электронов.

3. Общая картина расщепления конфигураций

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в целом ряде случаев электростатическое взаимодействие электронов H_{EL} имеет гораздо большее по величине значение, чем спин-орбитальное взаимодействие H_{SO} . Поэтому анализ общей картины расщепления конфигураций можно начать со случая, когда $H_{EL} > H_{SO}$. Если последнее соотношение имеет место, то говорят, что мы имеем дело со случаем приближения Рессель-Саундерса.

3.1. Спектральные термы

Состояния в пределах вырожденной конфигурации можно классифицировать не обязательно по набору квантовых чисел отдельных электронов $(n_1 l_1 m_{l1} m_{s1})(n_2 l_2 m_{l2} m_{s2}) \dots (n_N l_N m_{lN} m_{sN})$. Эту роль могут выполнить также значения, или квантовые числа, любой другой физической величины, являющейся интегралом движения, т.е. оператор которой коммутирует с гамильтонианом¹. В качестве таких величин в приближении центрального поля могли бы, например, выступать операторы полного орбитального момента количества движения $\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i$ и полного спинового момента $\mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i$ атома. Сохранение полного орбитального момента следует из свойства изотропии пространства, в котором движутся электроны, аналогичным образом, сохранение полного спинового момента следует из изотропии спинового пространства. Аналитически же сохранение их вытекает из равенства нулю следующих коммутаторов:

¹ Последнее утверждение справедливо лишь в том случае, если оператор физической величины явно не зависит от времени.

$$\begin{aligned}
[H', \mathbf{L}] &= \left[\sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right], \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i \right] = \left[\sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U(r_i) \right], \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i \right] = \\
&= \left[\sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{1}{r_i^2 \sin^2 \vartheta_i} \frac{\partial}{\partial \vartheta_i} (\sin \vartheta_i \frac{\partial}{\partial \vartheta_i}) + \frac{1}{r_i^2 \sin^2 \vartheta_i} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2} \right] + U(r_i) \right\}, \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i \right] = \\
&= \left[\sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{l_i^2}{r_i^2} \right] + U(r_i) \right\}, \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i \right] = 0,
\end{aligned}$$

так как оператор орбитального момента \mathbf{l}_i коммутирует с радиальной частью лапласиана Δ_i и с оператором квадрата орбитального момента l_i^2 .

Аналогично коммутатор

$$[H', \mathbf{S}] = \left[\sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right], \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i \right] = 0,$$

в силу того, что гамильтониан центрального поля H' вообще не содержит спиновых переменных. Если сейчас мы будем учитывать электростатическое взаимодействие электронов, т.е. к гамильтониану H' добавим H_{EL} , то те же соображения показывают, что и для гамильтониана $H' + H_{\text{EL}}$ величины \mathbf{L} и \mathbf{S} , по-прежнему, будут интегралами движения и по их значениям могут быть проклассифицированы новые уровни энергии. Сохранение же орбитального момента \mathbf{L} аналитически сейчас не так очевидно, В самом деле, оператор \mathbf{L} коммутирует с частью гамильтониана $H - H'$, но, поскольку оператор \mathbf{l}_i пропорционален оператору вращения в пространстве \mathbf{r}_i , он, казалось бы, не может коммутировать с $1/r_{ij}$, т.е. с H_{EL} . Тем не менее, в действительности это так. Для доказательства этого утверждения рассмотрим двух электронную систему. Вычислим коммутатор $[\mathbf{L}, f(r_{12}^2)]$, где $f(r_{12}^2)$ - любая функция от r_{12}^2 . Предварительно заметим, что \mathbf{L} - есть оператор дифференцирования и поэтому вычисление коммутатора сведется к вычислению действия оператора \mathbf{L} на функцию $f(r_{12}^2)$. Имеем

$$[\mathbf{L}, f(r_{12}^2)] = [\mathbf{l}_1, f(r_{12}^2)] + [\mathbf{l}_2, f(r_{12}^2)]. \quad (3.1)$$

Для l_x компоненты первого коммутатора получаем

$$\begin{aligned}
[l_{1x}, f(r_{12}^2)] &= (-i\hbar) \left(y_1 \frac{\partial}{\partial z_1} - z_1 \frac{\partial}{\partial y_1} \right) f[(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2] \\
&= i\hbar [y_1 f'(r_{12}^2) 2(z_2 - z_1) - z_1 f'(r_{12}^2) 2(y_2 - y_1)] = \\
&= 2i\hbar (y_1 z_2 - z_1 y_2) f'(r_{12}^2),
\end{aligned} \tag{3.2}$$

где $f'(r_{12}^2)$ - производная от функции $f(r_{12}^2)$ по ее аргументу. Из соображений симметрии для l_x компоненты второго коммутатора из (3.1) находим

$$[l_{2x}, f(r_{12}^2)] = 2i\hbar (y_2 z_1 - z_2 y_1) f'(r_{12}^2). \tag{3.3}$$

Объединяя равенства (3.2) и (3.3), получаем

$$[L_x, f(r_{12}^2)] = [l_{1x}, f(r_{12}^2)] + [l_{2x}, f(r_{12}^2)] = 0. \tag{3.4}$$

Последнее соотношение будет выполнено для всех компонент вектора \mathbf{L} , поэтому

$$[\mathbf{L}, f(r_{12}^2)] = 0. \tag{3.5}$$

Выбирая функцию $f(r_{12}^2)$ в виде $f(r_{12}^2) = \frac{e^2}{r_{12}}$, заключаем, что

$$\left[\mathbf{L}, \frac{e^2}{r_{12}} \right] = 0. \tag{3.6}$$

Этот вывод с очевидностью обобщается и на случай числа электронов большее двух, откуда следует, что

$$[\mathbf{L}, H_{\text{EL}}] = 0. \tag{3.7}$$

Как будет показано несколько ниже, учет электростатического взаимодействия приводит к расщеплению конфигурации на ряд уровней энергии, характеризуемых значениями полного орбитального и спинного момента электронов. Зависимость новых уровней энергии от орбитального момента L имеет простой физический смысл. Различным значениям L соответствует различная взаимная ориентация орбитальных моментов отдельных электронов, или, грубо говоря, различная ориентация электронных орбит. Поэтому в состояниях с различными значениями L электроны в среднем находятся на разных расстояниях друг от друга, что и приводит к различию в энергии электростатического отталкивания. Зависимость энергии от значения спинного момента S не так наглядна и проявляется косвенным образом, а именно спин электронов связывается с электростатической энергией, вследствие принципа Паули, через

антисимметричность волновых функций. Энергия взаимодействия электронов с ядром и энергия взаимодействия электронов друг с другом имеют разные знаки, поэтому электростатическое взаимодействие электронов приводит к сдвигу всех новых уровней энергии вверх (значение энергии по абсолютной величине при этом уменьшается).

Эмпирически было установлено, что для основных конфигураций и для конфигураций, содержащих эквивалентные электроны, расщепление конфигурации под действием электростатического взаимодействия электронов подчиняется определенному правилу, так называемому, правилу Гунда. Согласно этому правилу, наименьшей энергией обладает уровень с наибольшим возможным для данной конфигурации значением спина S и наибольшим (возможным при данном S) значением орбитального момента L .

Уровни энергии, соответствующие определенным значениям S и L , называются спектральными термами, или просто термами. Уровень с наименьшей энергией называется нормальным термом. Для обозначения термов обычно используются заглавные буквы латинского алфавита в соответствии с численными значениями орбитального момента

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, \dots$$

$$S, P, D, F, G, H, I, K, L, M, N, \dots$$

Поскольку как пространственная, так и спиновая части гамильтониана $H' + H_{\text{EL}}$ сферически симметричны, энергия каждого терма не зависит от “ориентационных” квантовых чисел M_S и M_L и, следовательно, каждый терм с данными S и L остается $(2S+1)(2L+1)$ – кратно вырожден. Так как в приближении Рассель-Саундерса отдельные числа l_i “связываются” (складываются) друг с другом, образуя полный орбитальный момент L , а отдельные спиновые моменты s_i независимо от этого образуют полный спин S , то приближение Рассель-Саундерса часто называют приближением LS – связи. При этом следует всегда иметь в виду, что ни о какой физической связи орбитальных и спиновых моментов речь не идет, и под этим термином подразумевают просто приближение, при котором предполагается, что $H_{\text{EL}} > H_{\text{SO}}$.

3.2. Нахождение термов многоэлектронных конфигураций

Для конфигураций, состоящих из неэквивалентных электронов, все возможные термы легко получить на основании общего квантово

механического правила сложения моментов. При сложении моментов l_1 и l_2 абсолютная величина результирующего момента может принимать одно из значений: $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$. Аналогичным образом при сложении спинов результирующий спин принимает значения: $S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$. Сначала производится сложение моментов для двух электронов, затем к ним добавляется третий, далее четвертый электрон и т.д. Рассмотрим несколько примеров.

Конфигурация n_1pn_2p

В этом случае $l_1 = 1, l_2 = 1, s_1 = 1/2, s_2 = 1/2$, при сложении получаем: $L = 0, 1, 2, S = 0, 1$. Поэтому у данной конфигурации появятся следующие термы: S, P и D . Для обозначения величины спина слева сверху у символа каждого терма пишут не саму величину спина, а кратность вырождения терма по спиновому квантовому числу $2S+1$, которую называют мультиплетностью терма. Таким образом, получаем шесть термов: $^1S, ^1P, ^1D, ^3S, ^3P, ^3D$.

Конфигурация $n_1pn_2pn_3p$

Для получения всех термов этой конфигурации будем исходить из термов предыдущего примера. Комбинируя 1S терм с $l_3 = 1, s_3 = 1/2$, получим терм 2P . Добавление третьего электрона с $l_3 = 1$, к терму 1P дает термы $^2S, ^2P, ^2D$. Аналогично, из терма 1D получаем термы $^2P, ^2D, ^2F$. Терм 3S порождает термы $^2P, ^4P$. Термы 3P и 3D приводят к образованию термов $^2S, ^2P, ^2D, ^4S, ^4P, ^4D$ и $^2P, ^2D, ^2F, ^4P, ^4D, ^4F$ соответственно. Всего, таким образом, получаем: два терма 2S , шесть термов 2P , четыре терма 2D , два терма 2F , один терм 4S , три терма 4P , два терма 4D , и один терм 4F . В краткой форме вся совокупность термов конфигурации записывается следующим образом: $^2_2S^6_6P^4_4D^2_2F^4_3S^3_2P^2_2D^4_4F$. Цифра под символом терма

указывает число одинаковых повторяющихся термов. Часто необходимо будет знать терм исходный для данного терма. Здесь исходными термами служат термы конфигурации n_1pn_2p . Полученные термы мы могли бы записать так: $n_1pn_2p[^1S]p^2P, n_1pn_2p[^1P]p^2S^2P^2D, n_1pn_2p[^1D]p^2P^2D^2F, n_1pn_2p[^3S]p^2P^4P, n_1pn_2p[^3P]p^2S^2P^2D^4S^4P^4D, n_1pn_2p[^3D]p^2P^2D^2F^4P^4D^4F$. При этом терм конфигурации n_1pn_2p , заключенный в квадратные скобки, называется исходным, и о задании исходного терма говорят как о задании генеалогии или происхождении терма. Если мультиплетность терма равна 1, терм называется синглетным, для мультиплетности 2 – дублетным, - 3 – триплетным, - 4 – квартетным, - 5 – квинтетным, - 6 – секстетным, - 7 – септенным, - 8 – октетным, - 9 – нонетным, и т.д. Из вышеприведенного примера видно, что добавление одного электрона к синглетным термам дает

дублетные термы, - к дублетным термам дает синглетные и триплетные термы, - к триплетным термам – дублетные и квартетные термы и т.д. Совокупность термов одной мультиплетности, полученных из одного терма исходной конфигурации электронов при добавлении к ней еще одного электрона, называется полиадой. Так в рассматриваемом примере термы $n_1pn_2p[{}^3P]p^2S^2P^2D$ и $n_1pn_2p[{}^3P]p^4S^4P^4D$ образуют две различные полиады.

Для конфигураций, содержащих эквивалентные электроны, найти возможные термы не так просто, как в случае неэквивалентных электронов. Среди значений S и L , полученных по правилу сложения моментов, могут оказаться такие, которые соответствуют состояниям, запрещенным принципом Паули. Рассмотрим в качестве примера конфигурацию np^3 из трех эквивалентных электронов. Для каждого из электронов возможны значения $m_l = 1, 0, -1$, $m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. Комбинируя их между собой, получим следующие шесть различных состояний

$$\begin{aligned} m_l &= 1 \quad 0 \quad -1 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \\ m_s &= \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \\ &\quad \overset{+}{(1)} \overset{+}{(0)} \overset{+}{(-1)} \overset{-}{(1)} \overset{-}{(0)} \overset{-}{(-1)}. \end{aligned}$$

В нижней строчке в скобках указывается краткое обозначение состояний. В каждом из этих состояний, согласно принципу Паули, может находиться не более одного электрона, поэтому три электрона можно расположить по одному в любых трех из этих состояний. В результате получим следующие возможности

$$\begin{array}{ccccccc} \overset{+}{(1)} \overset{+}{(0)} \overset{+}{(-1)} & \overset{+}{(1)} \overset{+}{(0)} \overset{-}{(1)} & \overset{+}{(1)} \overset{+}{(0)} \overset{-}{(0)} & \overset{+}{(1)} \overset{+}{(0)} \overset{-}{(-1)} & \overset{+}{(1)} \overset{+}{(-1)} \overset{-}{(0)} & \overset{+}{(1)} \overset{+}{(-1)} \overset{-}{(1)} & \overset{+}{(0)} \overset{+}{(-1)} \overset{-}{(1)} \\ M_L & 0 & 2 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ M_S & \frac{3}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{array} .$$

Состояния с отрицательными значениями M_L и M_S ничего нового не дают и поэтому их можно не выписывать. Наличие состояния с $M_L = 2$ и $M_S = \frac{1}{2}$ показывает, что среди возможных термов данной конфигурации имеется терм 2D . К этому же терму необходимо еще отнести состояния с $M_L = 1$, $M_S = \frac{1}{2}$ и с $M_L = 0$, $M_S = \frac{1}{2}$. Среди оставшихся состояний имеется состояние с $M_L = 0$, $M_S = \frac{3}{2}$, которое свидетельствует о наличии терма 4S , к которому следует отнести еще и состояние с $M_L = 0$, $M_S = \frac{1}{2}$. Наконец, последние два состояния с $M_L = 1$, $M_S = \frac{1}{2}$ и с $M_L = 0$, $M_S = \frac{1}{2}$ оба принадлежат терму 2P . Итак, для данной конфигурации возможны всего три терма 4S , 2P и 2D , в то время как, для рассмотренной выше конфигурации трех неэквивалентных p -

электронов мы получили 21 терм. Ограничение, накладываемое принципом Паули, таким образом, значительно сокращает число возможных термов. Нормальным термом для этой конфигурации, согласно правилу Гунда, является терм 4S .

Если для основной конфигурации какого либо атома нас интересует только нормальный терм, то его можно найти без выписывания всех возможных состояний, а достаточно определить лишь одно состояние с максимальными значениями проекций M_S и M_L полных спинного и орбитального моментов. Для этого все электроны конфигурации следует поместить в такие возможные одноэлектронные состояния, суммы проекций m_s и m_l которых давали бы максимальные проекции M_S и M_L . Например, нормальный терм 4S конфигурации np^3 из трех эквивалентных электронов определяется из расположения $(1)(0)(-1)$, дающего $M_S = \frac{3}{2}$ и $M_L = 0$.

Аналогично из расположения $(3)(2)(1)$, приводящего к $M_S = \frac{3}{2}$ и $M_L = 6$, заключаем, что нормальным термом конфигурации nf^3 из трех эквивалентных f -электронов является терм 4I .

Для конфигураций с наибольшим числом возможных в оболочке эквивалентных электронов, т.е. для конфигураций типа $nl^{2(2l+1)}$: ns^2 , np^6 , nd^{10} , nf^{14} , ..., реализуется лишь один терм, а именно терм 1S . Действительно в этом случае M_L – есть сумма всех возможных значений $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, которая очевидно равняется нулю. Аналогично M_S принимает также только одно значение, равное нулю. Вследствие того, что этот терм является не вырожденным уровнем энергии, такие конфигурации при учете электростатического взаимодействия электронов не расщепляются, а просто смещаются вверх. Конфигурациям l^N и $l^{2(2l+1)-N}$, которые называются взаимно дополняющими друг друга до заполненной оболочки, соответствуют одни и те же термы, поскольку схема отыскания возможных термов для конфигурации $l^{2(2l+1)-N}$ может быть сведена к процедуре нахождения возможных термов конфигурации из N дырок¹, которые имеет конфигурация $l^{2(2l+1)-N}$ сверх заполненной оболочки $l^{2(2l+1)}$. Дырки же в используемом способе нахождения термов эквивалентны электронам.

В том случае, когда электронная конфигурация содержит как эквивалентные, так и неэквивалентные электроны, необходимо, прежде

¹ Дырка, строго говоря, представляет собой отсутствующий электрон. В дальнейшем свойства дырки будут еще уточняться.

всего, найти возможные термы для группы эквивалентных электронов, а затем, пользуясь правилом сложения моментов, добавлять к этой группе, как к целому, остальные электроны данной конфигурации. Точно так же, если конфигурация содержит две группы эквивалентных электронов, необходимо сначала найти термы каждой группы в отдельности, а затем по общему правилу сложения моментов находить термы суммарной конфигурации.

3.3. Тонкая структура термов

Как мы видели каждый уровень – терм, образовавшийся в результате учета H_{EL} в приближении центрального поля, сохраняет $(2S+1)(2L+1)$ – кратное вырождение, которое частично снимается дальнейшим учетом спин-орбитального взаимодействия H_{SO} . В пределах одного терма отдельные состояния мы можем классифицировать не обязательно по значениям квантовых чисел M_S и M_L , а по значениям любой физической величины, являющейся интегралом движения. Очевидно, такой величиной может быть полный момент количества движения $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, поскольку его отдельные слагаемые \mathbf{L} и \mathbf{S} коммутируют с гамильтонианом $H' + H_{EL}$. Классификация состояний в пределах терма по значениям полного момента J и его проекции M_J на выделенную ось оказывается более предпочтительной, если иметь в виду дальнейшее расщепление терма спин-орбитальным взаимодействием. Дело в том, что полный момент количества движения продолжает оставаться интегралом движения и после учета спин-орбитального взаимодействия и, следовательно, его значения могут быть использованы для обозначения вновь образующихся уровней энергии гамильтониана $H + H_{SO}$. Сохранение \mathbf{J} после учета спин-орбитального взаимодействия следует из свойства изотропии пространства для атома как целой системы. Аналитически же коммутативность \mathbf{J} с H_{SO} можно доказать следующим образом. Например, для произведения оператора J_z и гамильтониана спин-орбитального взаимодействия имеем

$$J_z \sum_{i=1}^N (\mathbf{s}_i \mathbf{l}_i) = \sum_{i \neq k}^N j_{kz} (\mathbf{s}_i \mathbf{l}_i) + \sum_{i=1}^N j_{iz} (\mathbf{s}_i \mathbf{l}_i), \quad (3.8)$$

где мы опустили функцию $\xi(r_i)$, как не зависящую от угловых переменных и поэтому коммутирующую с \mathbf{J} . Очевидно, что, если $i \neq k$, то оператор j_{kz} коммутирует с $(\mathbf{s}_i \mathbf{l}_i)$. Остается рассмотреть только один последний член в (3.8). Пользуясь соотношениями коммутации для операторов спинового и орбитального моментов электрона

$$[s_x, s_y] = i s_z, \quad [s_y, s_z] = i s_x, \quad [s_z, s_x] = i s_y,$$

$$[l_x, l_y] = i l_z, \quad [l_y, l_z] = i l_x, \quad [l_z, l_x] = i l_y,$$

для любого слагаемого последней суммы выражения (3.8) будем иметь

$$\begin{aligned} j_z(\mathbf{s}\mathbf{l}) &= (s_z + l_z)(s_x l_x + s_y l_y + s_z l_z) = \\ &= (s_x s_z + i s_y) l_x + (s_y s_z - i s_x) l_y + s_z l_z s_z + \\ &+ s_x (l_x l_z + i l_y) + s_y (l_y l_z - i l_x) + s_z l_z l_z = (\mathbf{s}\mathbf{l}) j_z. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Аналогичным образом можно доказать коммутативность с оператором спин-орбитального взаимодействия и любой другой компоненты момента \mathbf{J} . Следовательно,

$$[\mathbf{J}, H_{\text{so}}] = 0. \quad (3.10)$$

Спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению каждого терма на ряд новых уровней энергии, соответствующих различным значениям полного момента атома. Это расщепление называют тонким, или мультиплетным. В соответствие с общим квантово механическим правилом сложения моментов полный момент атома J может принимать значения от $L+S$ до $|L-S|$. В случае $L \geq S$ возможны $2S+1$ различных значений J , т.е. терм расщепляется на $2S+1$ различных компонент, поэтому это число и называется мультиплетностью терма, а совокупность уровней, образующихся в результате расщепления терма спин-орбитальным взаимодействием, называется мультиплетом. Если $L \leq S$, то число компонент равно $2L+1$, однако и в этом случае название мультиплетности сохраняется за величиной $2S+1$. Значение компонент мультиплета J принято указывать справа внизу у символа терма. Таким образом, полное обозначение уровня мультиплета имеет вид $^{2S+1}L_J$. Например, терм 4P расщепляется спин-орбитальным взаимодействием на три уровня $^4P_{\frac{1}{2}}$, $^4P_{\frac{3}{2}}$ и $^4P_{\frac{5}{2}}$, а мультиплет терма 4S состоит всего из одной компоненты $^4S_{\frac{3}{2}}$, так как спин-орбитальное взаимодействие, просто сдвигает этот терм, не расщепляя его.

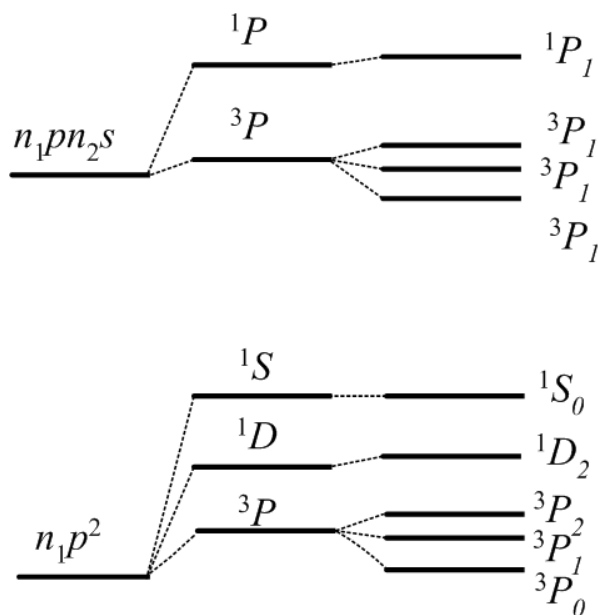
Поскольку энергия изолированного атома не может зависеть от того, каким образом полный угловой момент ориентирован в пространстве, то $2J+1$ состояний компоненты мультиплета, соответствующие различным значениям проекции полного момента M_J на выделенную ось, относятся к одному и тому же значению энергии. Другими словами, каждая J -компонента терма вырождена с кратностью, равной $2J+1$, т.е. и после учета спин-орбитального взаимодействия все еще сохраняется вырождение

уровней энергии. Это оставшееся вырождение в состоянии снять только какие-нибудь внешние причины, такие, например, как действие электрического или магнитного полей.

Мультиплетное расщепление термов подчиняется эмпирическому правилу, которое носит название правила интервалов Ланде. Согласно этому правилу разность энергии между уровнями, характеризуемыми значениями J и $J-1$, пропорциональна J , т.е. имеет место соотношение

$$E_J - E_{J-1} = \Delta E_{J,J-1} = A(S, L)J, \quad (3.11)$$

где постоянная мультиплетного расщепления $A(S, L)$ зависит от терма и может принимать как положительные, так и отрицательные значения. При $A(S, L) > 0$ наименьшим значением энергии обладает компонента мультиплета с наименьшим возможным значением $J = |L - S|$. Такие мультиплеты называются нормальными. При $A(S, L) < 0$ наименьшим значением энергии обладает компонента мультиплета с наибольшим возможным значением $J = L + S$. Такие мультиплеты называются обращенными. Эмпирически было установлено, что конфигурациям, содержащим $N < 2l + 1$ эквивалентных электронов на незаполненной оболочке (оболочка заполнена менее чем наполовину), соответствуют нормальные мультиплеты, а конфигурациям с $N > 2l + 1$ (оболочка заполнена более чем наполовину) – обращенные мультиплеты. При $N = 2l + 1$ (наполовину заполненная оболочка) мультиплетное расщепление отсутствует¹.



Таким образом, для одноконфигурационного приближения в случае LS -связи теоретически будет иметь место группировка уровней энергии, которая на примере простого атома, содержащего на незаполненных оболочках два электрона, показана на рис. 1. Расстояния между термами одной конфигурации значительно меньше, чем расстояние между

Рис. 1.

ько в приближении Рассель-Саундерса. На самом же деле термы одной конфигурации расщеплены, но это расщепление меньше, чем у термов других конфигураций, потому что оно обусловлено эффектами смешивания спин-орбитальным взаимодействием волновых функций различных термов.

различными конфигурациями. Каждый терм, за исключением синглетных и S -термов, имеет тонкую структуру, причем интервалы между компонентами этой структуры значительно меньше, чем расстояния между отдельными термами.

3.4. Приближение jj -связи

Анализ экспериментальных данных показывает, что область применимости приближения LS -связи ограничена. Система уровней многих атомов существенно отличается от той, которая соответствует LS -связи. Представляется интересным поэтому рассмотреть другой предельный случай, когда спин-орбитальное взаимодействие H_{SO} значительно превышает электростатическое, т.е. $H_{SO} > H_{EL}$. Этот случай получил название связи типа jj , или просто jj -связи. Если взаимодействие спинов с орбитальными моментами велико, то понятие спинового и орбитального моментов электрона в отдельности теряет смысл. Можно говорить лишь о полном моменте электрона j , поскольку лишь этот момент является интегралом движения. В чистом виде связь типа jj в атомных спектрах почти не встречается, однако строение спектров тяжелых элементов весьма близко подходит к строению, характерному для jj -связи. Вообще говоря, при переходе от легких элементов таблицы элементов к тяжелым элементам происходит более или менее непрерывный переход от LS -связи к jj -связи, т.е. имеет место промежуточный тип связи. Особый интерес связь типа jj представляет для многозарядных ионов, а также для теории ядра, поскольку в ядерных оболочках часто реализуется именно этот тип связи.

Выбор между различными типами связи, т.е. решение вопроса о том, какое взаимодействие, электростатическое или спин-орбитальное, имеют решающее значение, часто оказывается различным для разных уровней одного и того же атома. Как правило, уровни атомов начала и середины периодической системы элементов, соответствующие слабо возбужденным состояниям, хорошо описываются в приближении LS -связи. Это приближение, однако, неприменимо к сильно возбужденным уровням атомов. Этим уровням соответствуют состояния, в которых один из электронов находится в среднем на больших расстояниях от ядра и от остальных электронов атома. Электростатическое взаимодействие электронов атомного остатка с внешним электроном мало по сравнению с их спин-орбитальным взаимодействием. В этом случае величина электростатического взаимодействия определяется взаимной ориентацией

полного момента атомного остатка \mathbf{J}' и орбитального момента внешнего электрона \mathbf{L} .

Сопоставляя системы термов двух предельных случаев LS и jj связей, можно получить представление о системе уровней энергии в случае связи промежуточного типа. Как правило, для целей систематики спектров такое качественное рассмотрение оказывается достаточным.

Говоря о различных типах связи, мы подразумеваем, по существу, только тот факт, что одно из взаимодействий, спин-орбитальное или электростатическое, мало по сравнению с другим. Эта терминология связана с тем, что электростатическое и спин-орбитальное взаимодействие можно интерпретировать как связи разных типов между векторами \mathbf{l} и \mathbf{s} . В приближении LS -связи электростатическое взаимодействие можно трактовать как связь векторов \mathbf{l}_i , \mathbf{l}_j и \mathbf{s}_i , \mathbf{s}_j . Для всех состояний, относящихся к данному терму LS , на векторы \mathbf{l}_i и \mathbf{s}_i накладывается условие $\sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i = \mathbf{L}$ и

$\sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i = \mathbf{S}$. Энергия зависит от того, каким образом складываются моменты \mathbf{l}_i

в полный момент \mathbf{L} и спины \mathbf{s}_i в полный \mathbf{S} . Спин-орбитальное взаимодействие и связанное с ним расщепление по J можно рассматривать как следствие связи между моментами \mathbf{L} и \mathbf{S} . Энергия зависит от того, каким образом складываются векторы \mathbf{L} и \mathbf{S} в вектор полного момента $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. В том случае, когда, решающую роль играет спин-орбитальное взаимодействие, энергия зависит, прежде всего, от того, каким образом складываются орбитальный и спиновый моменты каждого электрона \mathbf{l}_i и \mathbf{s}_i в вектор полного момента электрона \mathbf{j}_i . Поэтому говорят о разрыве связи между векторами \mathbf{l}_i , \mathbf{l}_j и \mathbf{s}_i , \mathbf{s}_j и о появлении связи между векторами \mathbf{l}_i , \mathbf{s}_i и \mathbf{l}_j , \mathbf{s}_j . Электростатическое взаимодействие теперь приводит к расщеплению, зависящему от того, каким образом складываются векторы \mathbf{j}_i в полный момент \mathbf{J} . Отсюда термин jj -связь.

В схеме jj -связи состояние каждого электрона характеризуется четверкой квантовых чисел $nljm$. Обычно значение j указывают справа внизу от значения квантового числа l , например, $p_{1/2}$, $d_{3/2}$ и т.д. Очевидно, возможны следующие состояния:

$$s_{1/2}, p_{1/2}, p_{3/2}, d_{3/2}, d_{5/2}, f_{5/2}, f_{7/2}, g_{7/2}, g_{9/2}, h_{7/2}, h_{9/2}, \text{ и т.д.}$$

Состояния $j = l + 1/2$ и $j = l - 1/2$, вследствие спин-орбитального взаимодействия, относятся к разным уровням энергии. Если полностью пренебречь электростатическим взаимодействием электронов, то энергия

каждого электрона не зависит от ориентации его полного момента j в пространстве, т.е. целиком определяется заданием трех квантовых чисел nlj . Каждый уровень энергии, характеризуемый значением j полного момента электрона, в этом случае $2j + 1$ – кратно вырожден. Когда $j = l + \frac{1}{2}$ кратность вырождения $2j + 1 = 2l + 2$, при $j = l - \frac{1}{2}$ вырождение $2j + 1 = 2l$. При учете электростатического взаимодействия уровень энергии атома, характеризуемый набором квантовых чисел $n_i l_i j_i$, заданных для каждого электрона, расщепляется на целый ряд уровней, характеризуемых определенными значениями полного момента J . Располагая электроны по состояниям nlj , мы, тем самым, задаем различные j -конфигурации, которые затем расщепляются электростатическим взаимодействием электронов.

Нахождение возможных значений J для j -конфигураций проводится точно так же, как и нахождение возможных термов при LS -связи. В случае неэквивалентных электронов, для которых jj -связь представляет наибольший интерес, так как для эквивалентных электронов электростатическое взаимодействие всегда велико, разрешенные значения J легко найти с помощью общего правила сложения моментов. В качестве примера рассмотрим конфигурацию из двух электронов: npd . Для p -электрона полный момент принимает значения $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$; Для d -электрона $j = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$. Следовательно, для атома при учете спин-орбитального взаимодействия электронов мы получим четыре j -конфигурации, обозначаемые посредством $(j_1 j_2)$: $(\frac{1}{2} \frac{3}{2})$, $(\frac{1}{2} \frac{5}{2})$, $(\frac{3}{2} \frac{3}{2})$, $(\frac{3}{2} \frac{5}{2})$. Их возможные значения полного момента J соответственно таковы: 1, 2; 2, 3; 0, 1, 2, 3; 1, 2, 3, 4. Значения полного момента пишутся снизу справа у обозначения j -конфигураций, например, $(\frac{1}{2} \frac{3}{2})_2$, $(\frac{3}{2} \frac{3}{2})_3$ и т.д. Разумеется, общее число уровней с данным значением полного момента J для определенной конфигурации центрального поля должно быть одним и тем же, как в случае LS , так и jj -связи. Легко проверить, что в данном примере это действительно так. Конфигурации npd при LS -связи имеет уровни энергии 1P_1 , 1D_2 , 1F_3 , $^3P_{1,1,2}$, $^3D_{1,2,3}$, $^3F_{2,3,4}$, т. е. 12 уровней, причем, как и в случае jj -связи, уровень с $J = 0$ встречается один раз, - с $J = 1$ – 3 раза, - с $J = 2$ – 4 раза, - с $J = 3$ – 3 раза и уровень с $J = 4$ встречается один раз.

В случае эквивалентных электронов при нахождении возможных значений J для j -конфигураций необходимо учитывать принцип Паули. В соответствие с этим принципом, одни и те же квантовые числа nlj могут иметь не более, чем $2j + 1$ электронов, или, другими словами, при одинаковых значениях тройки квантовых чисел nlj состояния электронов

должны отличаться проекцией момента \mathbf{j} на выделенную ось, т.е. квантовым числом m . Рассмотрим в качестве примера конфигурацию двух эквивалентных p -электронов np^2 . Для p -электронов возможны два значения полного момента $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$. В том случае, когда $j_1 = \frac{1}{2}, j_2 = \frac{3}{2}$, электроны не являются эквивалентными и возможные значения J находятся по правилу сложения моментов. Получаем для J значения 1 и 2, откуда заключаем, что j -конфигурация $(\frac{1}{2} \frac{3}{2})$ расщепляется на два уровня энергии $(\frac{1}{2} \frac{3}{2})_1$ и $(\frac{1}{2} \frac{3}{2})_2$. При $j_1 = j_2 = \frac{1}{2}$ в состоянии $m = \frac{1}{2}$ может находиться только один электрон, поэтому второй электрон должен быть помещен в состояние $m = -\frac{1}{2}$, но тогда при сложении проекций m в проекцию полного момента M_J , мы получим для нее только одно значение, равное нулю. Это, в свою очередь, будет означать, что у конфигурации $(\frac{1}{2} \frac{1}{2})$ имеется только один уровень энергии $(\frac{1}{2} \frac{1}{2})_0$. При $j_1 = j_2 = \frac{3}{2}$ принципом Паули разрешены следующие комбинации проекций m_1 и m_2 :

m_1	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$
m_2	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$
M_J	2	1	0	0.

Опять мы рассматриваем только те состояния, для которых $M_J = m_1 + m_2 > 0$, поскольку отрицательные значения M_J ничего нового не дают. Наличие суммарных проекций 2, 1, 0 свидетельствует о том, что возможно значение

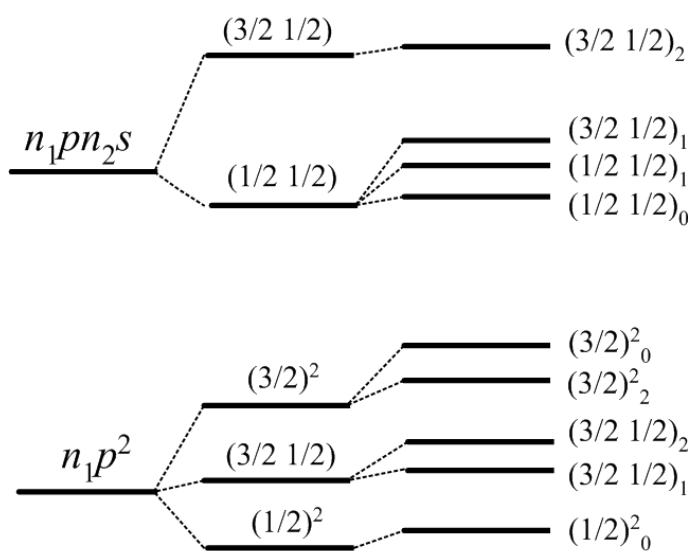


Рис. 2.

полного момента $J = 2$, а оставшееся еще состояние $M_J = 0$ соответствует значению $J = 0$. Следовательно, j -конфигурация $(\frac{3}{2} \frac{3}{2})$ расщепляется на два уровня энергии $(\frac{3}{2} \frac{3}{2})_2$ и $(\frac{3}{2} \frac{3}{2})_0$.

Окончательно, для конфигурации np^2 получаем пять уровней энергии: $(\frac{1}{2} \frac{1}{2})_0$, $(\frac{1}{2} \frac{3}{2})_{1,2}$, $(\frac{3}{2} \frac{3}{2})_{0,2}$. В случае LS -связи для конфигурации np^2 мы нашли бы мультиплеты: 1S_0 , 1D_2 и $^3P_{0,1,2}$, т.е. получили бы то

же самое число уровней с теми же

самыми значениями полного момента J . Таким образом, в приближении jj -связи будет иметь место группировка уровней энергии, которая на примере простых конфигураций показана на рис. 2. Интервалы между компонентами

с различными значениями полного момента J значительно меньше, чем расстояния между различными j -конфигурациями.

4. Оператор углового момента

Для строгого теоретического анализа обрисованной картины нам потребуются некоторые сведения об операторе углового момента. Основные соотношения коммутации для компонент вектора углового момента уже использовались в предыдущем разделе

$$[J_x, J_y] = iJ_z, [J_y, J_z] = iJ_x, [J_z, J_x] = iJ_y. \quad (4.1)$$

Собственные функции, получаемые в результате решения уравнения для собственных значений и собственных функций

$$\hat{J}^2 |JM\rangle = J(J+1) |JM\rangle, \quad (4.2)$$

характеризуются двумя квантовыми числами J и M . Известно, что, пользуясь только соотношениями коммутации (4.1), можно найти следующие выражения для матричных элементов операторов момента вращения в J_z представлении

$$\begin{aligned} \langle JM | J_z | JM \rangle &= M \\ \langle JM | \hat{J}^2 | JM \rangle &= J(J+1) \\ \langle JM+1 | J_+ | JM \rangle &= e^{i\varphi} [J(J+1) - M(M+1)]^{\frac{1}{2}} \\ \langle JM-1 | J_- | JM \rangle &= e^{-i\varphi} [J(J+1) - M(M-1)]^{\frac{1}{2}}, \end{aligned} \quad (4.3)$$

где $J_+ = J_x + iJ_y$ и $J_- = J_x - iJ_y$. Следовательно, если этими операторами, представленными в матричной форме, подействовать на функцию $|JM\rangle$, то результат действия будет выглядеть так

$$\begin{aligned} J_z |JM\rangle &= M |JM\rangle \\ \hat{J}^2 |JM\rangle &= J(J+1) |JM\rangle \\ J_+ |JM\rangle &= e^{i\varphi} [J(J+1) - M(M+1)]^{\frac{1}{2}} |JM+1\rangle \\ J_- |JM\rangle &= e^{-i\varphi} [J(J+1) - M(M-1)]^{\frac{1}{2}} |JM-1\rangle. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Оператор J_+ увеличивает квантовое число проекции момента на ось z на единицу, а оператор J_- , наоборот, эту проекцию уменьшает на единицу. По этой причине операторы J_+ и J_- нередко называют операторами сдвига. В общем случае квантовое число J является, либо целым, либо полуцелым, а

проекция M принимает $2J+1$ значений, изменяясь от J до $-J$. Произвольный фазовый угол φ не может повлиять на какой-либо физический результат, однако он зависит от выбора фаз собственных функций оператора момента количества движения. Если его согласовать со сделанным в (1.2) выбором фаз сферических функций, т. е. собственных функций целочисленного углового орбитального момента \mathbf{l} , то φ следует положить равным нулю. Конечно, величины, стоящие под корнем в двух последних уравнениях (4.4), можно разложить на множители, однако в том виде, как они записаны здесь, их гораздо проще запоминать, так как в обоих случаях член, вычитаемый из произведения $J(J+1)$, представляет собой произведение значений $J_z (M_J)$ состояний, связываемых оператором сдвига.

5. Матрицы кулоновского и спин-орбитального взаимодействий

Первая проблема, которую предстоит практически решить, заключается в учете кулоновского взаимодействия в приближении центрального поля, т. е. нам необходимо составить матрицу для оператора кулоновского взаимодействия электронов H_{EL} на состояниях конфигурации, которые представляют собой слетеровские детерминанты. Однако, полученная таким путем матрица по своему виду может быть значительно упрощена, если в качестве функций нулевого приближения взять не слетеровские детерминанты, а некоторые их линейные комбинации, получающиеся в результате перехода от представления невзаимодействующих электронов к представлению полного орбитального и спинового моментов всего атома. Если кулоновское и спин-орбитальное взаимодействия рассматривать одновременно, то соотношения их величин не имеют значения, поэтому совершенно безразлично и то, в каком представлении, или в какой схеме, будет записываться матрица возмущения. С одинаковым успехом могут быть использованы различные схемы квантования, как $SLM_S M_L$, так и $SLJ M_J$, а также схема jj -связи. Результирующие уровни энергии получатся одними и теми же, а вот волновые функции будут представлены на разных языках. Так как вначале мы собираемся рассмотреть матрицу кулоновского взаимодействия электронов, то выберем первую схему квантования, и перейдем от слетеровских детерминантов к ней. Такой переход может быть совершен без всяких принципиальных препятствий, поскольку полный орбитальный \mathbf{L} и полный спиновый \mathbf{S} моменты атома, также как и орбитальные и спиновые моменты отдельных электронов, в приближении центрального поля являются интегралами движения, а, следовательно, имеют общие с оператором энергии H' собственные функции. Упрощение матрицы возмущения возможно вследствие того, что оператор возмущения H_{EL} коммутирует с операторами полного орбитального и полного спинового моментов атома, т. е. последние остаются интегралами движения и после учета кулоновского взаимодействия. Следовательно, оператор возмущения и операторы \mathbf{L} и \mathbf{S} имеют общие собственные функции. Чтобы увидеть, в чем состоит упрощение матрицы кулоновского взаимодействия при

переходе от схемы квантования sm_sl_l к схеме SM_SLM_L , рассмотрим матричный элемент оператора возмущения $\langle \gamma SM_SLM_L | H_{\text{EL}} | \gamma' S'M'_SL'M'_L \rangle$. Здесь символ γ введен для обозначения других квантовых чисел, отличных от SLM_SLM_L , который потребуется для того, чтобы различать состояния с одинаковым набором четверки квантовых чисел SLM_SLM_L . Необходимость в использовании дополнительного квантового числа следует из того факта, что нередко конфигурации могут иметь одинаковые термы. Так рассмотренная ранее конфигурация из трех неэквивалентных p -электронов имела термы ${}^2S\,{}^2P\,{}^2D\,{}^2F$ ${}^4S\,{}^2P\,{}^2D\,{}^2F$, некоторые из которых встречались по несколько раз. В конфигурации трех эквивалентных d -электронов два раза встречается терм 2D , а в конфигурации f^7 , например, имеется по десять 2F и 2G термов. Число γ будет служить для обозначения различных одноименных термов.

Умножая вышеприведенный матричный элемент на квантовое число M'_L , будем иметь [8]:

$$\begin{aligned} \langle \gamma SM_SLM_L | H_{\text{EL}} | \gamma' S'M'_SL'M'_L \rangle M'_L &= \\ &= \langle \gamma SM_SLM_L | H_{\text{EL}} L_z | \gamma' S'M'_SL'M'_L \rangle = \\ &= \langle \gamma SM_SLM_L | L_z H_{\text{EL}} | \gamma' S'M'_SL'M'_L \rangle = \\ &= M_L \langle \gamma SM_SLM_L | H_{\text{EL}} | \gamma' S'M'_SL'M'_L \rangle. \end{aligned}$$

Вычитая в этом выражении последнюю строчку из первой, приходим к утверждению, что $(M'_L - M_L) \langle \gamma SM_SLM_L | H_{\text{EL}} | \gamma' S'M'_SL'M'_L \rangle = 0$, из которого следует, что, если $M'_L \neq M_L$, то матричный элемент $\langle \gamma SM_SLM_L | H_{\text{EL}} | \gamma' S'M'_SL'M'_L \rangle = 0$. Таким образом, в матрице оператора H_1 будут отличны от нуля только элементы диагональные по M_L . Далее, если в качестве числа, на которое умножался матричный элемент, взять произведение $L(L+1)$, т. е. диагональный матричный элемент оператора \hat{L}^2 , то аналогичные рассуждения приведут нас к выводу о том, что все матричные элементы, для которых $L'(L'+1) - L(L+1) \neq 0$, равны нулю. В силу того, что уравнение $L'(L'+1) - L(L+1) = 0$ имеет два решения, одно из которых дает $L' = L$, а второе $L' = -(L+1)$ не приемлемо в силу положительности L , мы приходим к утверждению, что отличны от нуля только те элементы, которые диагональны по L . По той же самой причине исчезают все матричные элементы, недиагональные по M_S и по S . Более

$$\begin{aligned}
& \langle \gamma SM_S LM_L | H_{\text{EL}} L_+ | \gamma' SM_S LM_L - 1 \rangle [L(L+1) - M_L(M_L - 1)]^{-\frac{1}{2}} \\
& = \langle \gamma SM_S LM_L | H_{\text{EL}} | \gamma' SM_S LM_L \rangle = \\
& = \langle \gamma SM_S LM_L | L_+ H_{\text{EL}} | \gamma' SM_S LM_L - 1 \rangle [L(L+1) - M_L(M_L - 1)]^{-\frac{1}{2}} \\
& = \langle \gamma SM_S LM_L - 1 | H_{\text{EL}} | \gamma' SM_S LM_L - 1 \rangle.
\end{aligned}$$
$$\langle \gamma^{SM_S LM_L} | H_{\text{FI}} | \gamma'^{SM_S LM_L} \rangle = \langle \gamma^{SM_S LM_L - 1} | H_{\text{FI}} | \gamma'^{SM_S LM_L - 1} \rangle,$$

т.е. матричные элементы возмущения не зависят от M_L и по той же причине не зависят и от M_S . Собирая все сказанное вместе, мы приходим к выводу о том, что матрица энергии электростатического взаимодействия будет иметь квазидиагональный вид. Ниже мы приводим ее структуру на примере конфигурации, обладающей тремя термами ${}^{2S_1+1}L_1$, двумя термами ${}^{2S_2+1}L_2$ и одним термом ${}^{2S_3+1}L_3$. Строки и столбцы нумеруем четверками квантовых чисел $SLM_S M_L$, где проекции M_S и M_L принимают все, присущие им значения.

$$\begin{array}{ccccccc}
\gamma_1 S_1 L_1 S_1 L_1 \dots S_1 L_1 - S_1 - L_1 & \gamma_2 S_1 L_1 S_1 L_1 \dots S_1 L_1 - S_1 - L_1 & \gamma_3 S_1 L_1 S_1 L_1 \dots S_1 L_1 - S_1 - L_1 & \gamma_1 S_2 L_2 S_2 L_2 \dots S_2 L_2 - S_2 - L_2 & \gamma_2 S_2 L_2 S_2 L_2 \dots S_2 L_2 - S_2 - L_2 & \gamma_1 S_3 L_3 S_3 L_3 \dots S_3 L_3 - S_3 - L_3 \\
\\
\begin{array}{cccc}
A & 0 & \dots & 0 \\
0 & A & 0 & \dots \\
0 & 0 & A & \dots \\
\dots & \dots & \dots & \dots \\
B & 0 & \dots & 0 \\
0 & B & 0 & \dots \\
0 & 0 & B & \dots \\
\dots & \dots & \dots & \dots \\
B' & 0 & \dots & 0 \\
0 & B' & 0 & \dots \\
0 & 0 & B' & \dots \\
\dots & \dots & \dots & \dots
\end{array}
&
\begin{array}{cccc}
B & 0 & \dots & 0 \\
0 & B & 0 & \dots \\
0 & 0 & B & \dots \\
\dots & \dots & \dots & \dots \\
A' & 0 & \dots & 0 \\
0 & A' & 0 & \dots \\
0 & 0 & A' & \dots \\
\dots & \dots & \dots & \dots \\
C & 0 & \dots & 0 \\
0 & C & 0 & \dots \\
0 & 0 & C & \dots \\
\dots & \dots & \dots & \dots
\end{array}
&
\begin{array}{cccc}
B' & 0 & \dots & 0 \\
0 & B' & 0 & \dots \\
0 & 0 & B' & \dots \\
\dots & \dots & \dots & \dots \\
C & 0 & \dots & 0 \\
0 & C & 0 & \dots \\
0 & 0 & C & \dots \\
\dots & \dots & \dots & \dots \\
A'' & 0 & \dots & 0 \\
0 & A'' & 0 & \dots \\
0 & 0 & A'' & \dots \\
\dots & \dots & \dots & \dots
\end{array}
&
\begin{array}{cccc}
D & 0 & \dots & 0 \\
0 & D & 0 & \dots \\
0 & 0 & D & \dots \\
\dots & \dots & \dots & \dots \\
E & 0 & \dots & 0 \\
0 & E & 0 & \dots \\
0 & 0 & E & \dots \\
\dots & \dots & \dots & \dots
\end{array}
&
\begin{array}{cccc}
E & 0 & \dots & 0 \\
0 & E & 0 & \dots \\
0 & 0 & E & \dots \\
\dots & \dots & \dots & \dots \\
D' & 0 & \dots & 0 \\
0 & D' & 0 & \dots \\
0 & 0 & D' & \dots \\
\dots & \dots & \dots & \dots
\end{array}
&
\begin{array}{cccc}
F & 0 & \dots & 0 \\
0 & F & 0 & \dots \\
0 & 0 & F & \dots \\
\dots & \dots & \dots & \dots
\end{array}
\end{array}$$

В пределах состояний каждого терма матрица диагональна и все ее элементы равны между собой, это ее свойство является выражением вырождения терма по проекциям полного орбитального и спинового моментов, к существованию которого мы раньше пришли на основании общих соображений об изотропии соответствующих пространств. Матрица содержит блоки, недиагональные по дополнительному квантовому числу γ , каждый из которых также имеет диагональный вид, причем число блоков с различными значениями γ равно кратности вхождения конкретного терма в рассматриваемую конфигурацию. Все остальные, не представленные в матрице блоки, имеют только нулевые матричные элементы. При нахождении собственных значений такой почти пустой матрицы характеристическое уравнение распадается на три типа уравнений, каждый из которых соответствует определенному терму. В свою очередь, уравнения для конкретного терма тоже разделяются на $(2S+1)(2L+1)$ совершенно одинаковых уравнений для каждой пары квантовых чисел $M_S M_L$. Таким образом, при нахождении собственных значений этой большой матрицы, т.е. для нахождения энергий термов, мы можем перейти к эквивалентной ей в этом смысле более простой матрице строки и столбцы которой нумеруются с помощью квантовых чисел $\gamma S L M_S M_L$, где проекции спинового и орбитального моментов на выделенную ось равны, например, их максимальным значениям: $M_S = S$ и $M_L = L$.

$$\begin{pmatrix} \gamma_1 S_1 L_1 S_1 L_1 & \gamma_2 S_1 L_1 S_1 L_1 & \gamma_3 S_1 L_1 S_1 L_1 & \gamma_1 S_2 L_2 S_2 L_2 & \gamma_2 S_2 L_2 S_2 L_2 & \gamma_1 S_3 L_3 S_3 L_3 \\ A & B & B' & 0 & 0 & 0 \\ B & A' & C & 0 & 0 & 0 \\ B' & C & A'' & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D & E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E & D' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & F \end{pmatrix}.$$

Из вида этой матрицы следует, что для нахождения энергий трех термов $^{2S_1+1}L_1$ необходимо составить и диагонализировать матрицу 3-го порядка

$$\begin{pmatrix} A & B & B' \\ B & A' & C \\ B' & C & A'' \end{pmatrix},$$

энергии двух термов $^{2S_2+1}L_2$ определяются из диагонализации матрицы 2-го порядка $\begin{pmatrix} D & E \\ E & D' \end{pmatrix}$, а энергия терма $^{2S_3+1}L_3$, который в рассматриваемой конфигурации встречается только один раз, просто оказывается равной диагональному элементу F .

Если продолжать рассмотрение атома в LS -приближении, то после определения энергий термов, оставаясь в пределах каждого терма, мы можем найти энергии компонент мультиплетов, записав на состояниях терма матрицу спин-орбитального взаимодействия и диагонализовав ее. Хотя в качестве базисных функций мы можем по-прежнему использовать функции вида $|\gamma S L M_S M_L\rangle$, гораздо предпочтительнее перейти к схеме $\gamma S L J M_J$. Причина этого предпочтения похожа на ту, что побудила нас заменить слетеровские детерминанты набором функций $|\gamma S L M_S M_L\rangle$, а именно тогда вековой определитель распадается на определители низших порядков, и мы избегаем многократного нахождения повторяющихся корней. Используя соображения, аналогичные тем, которыми мы руководствовались при анализе структуры матрицы кулоновского взаимодействия электронов, можно прийти к заключению, что матрица спин-орбитального взаимодействия электронов в пределах каждого терма будет иметь диагональный вид и, кроме того, в пределах каждой компоненты мультиплета (в пределах каждого значения J) все ее элементы равны между собой. Последнее ее свойство является выражением вырождения уровня с данным значением J по проекции M_J , а диагональность следует из того факта, что в пределах терма каждое значение полного момента встречается только один раз.

Преимущества схемы полного момента останутся, разумеется, в силе и при составлении полной матрицы обоих взаимодействий H_{EL} и H_{SO} , к чему мы вынуждены будем прибегнуть, если приближение Рессель-Саундерса окажется не пригодным. Однако нужно будет иметь в виду, что тогда матрица спин-орбитального взаимодействия перестанет быть диагональной, поскольку в ней появятся элементы, связывающие между собой состояния различных термов.

Для того, чтобы перейти от вида матриц к значениям их матричных элементов, необходимо научиться вычислять матричные элементы операторов H_{EL} и H_{SO} на соответствующих состояниях. Для этого сами эти состояния, по-видимому, нужно выразить через одноэлектронные слетеровские детерминанты, так как электростатическое H_{EL} и спин-

орбитальное H_{SO} взаимодействия действуют на функции отдельных электронов и, вообще говоря, не представимы в виде комбинаций операторов \mathbf{S} , \mathbf{L} и \mathbf{J} , которые действуют на состояния всего атома. Переход от слетеровских детерминантов к состояниям $|\gamma S L M_S M_L\rangle$ и $|\gamma S L J M_J\rangle$ очень часто встречается при изучении систем из многих частиц и поэтому заслуживает детального рассмотрения. Переход от функций $|\gamma S L M_S M_L\rangle$ к состояниям $|\gamma S L J M_J\rangle$ осуществляется с помощью так называемых "3j-символов".

6. 3j-символы

6.1. Вычисление коэффициентов векторной связи

Для того, чтобы состояния $|\gamma SLJM_J\rangle$ выразить через слетеровские детерминанты, перейдем от них к $\gamma SLM_S M_L$ -схеме, т.е. функции полного момента и его проекции на выделенную ось выразим через состояния спинового и орбитального моментов атома. В качестве примера рассмотрим состояние с $M_J = 4$ основного уровня 3H_4 конфигурации f^2 . Так как при переходе от функций спинового и орбитального моментов к состоянию схемы полного момента проекции M_S и M_L складываются в проекцию полного момента M_J , то величину $M_J = 4$ из проекций M_S и M_L состояний терма 3H можно будет получить только в трех случаях: $M_S = 1, M_L = 3$; $M_S = 0, M_L = 4$; $M_S = -1, M_L = 5$. Поэтому в данном примере переход от $\gamma SLJM_J$ -схемы к схеме $\gamma SLM_S M_L$ будет осуществляться следующим выражением:

$$|{}^3H_4 M_J = 4\rangle = a |{}^3H M_S = 1 M_L = 3\rangle + b |M_S = 0 M_L = 4\rangle + c |M_S = -1 M_L = 5\rangle,$$

где коэффициенты a, b, c являются частными случаями коэффициентов векторного сложения, или так называемых ”коэффициентов Клебша-Гордона”, или ”коэффициентов Вигнера”, которые в общем виде в данной ситуации можно обозначить так $\langle SM_S LM_L | SLJM_J \rangle$. Наши частные значения могут быть легко вычислены с точностью до фазового множителя, если на исходное состояние $|{}^3H_4 M_J = 4\rangle$, соответствующее максимальной проекции M_J компоненты мультиплета 3H_4 , подействуем оператором повышения $J_+ = L_+ + S_+$ и обратим внимание на то, что результат должен быть тождественно равен нулю, поскольку у данного уровня энергии нет состояния с $M_J > 4$. В результате получаем¹

¹ В выражениях записанных ниже состояний, ради краткости, мы не будем далее полностью приводить значения проекций полного, спинового и орбитального моментов, а на их местах будем просто писать числа, например, вместо $M_J=4$ будем писать 4, вместо $M_S=1 M_L=4$,будем приводить 1,4 и т.д.

$$J_+ \left| {}^3H_4, 4 \right\rangle = 0 = a\sqrt{5 \cdot 6 - 3 \cdot 4} \left| {}^3H, 1, 4 \right\rangle + b\sqrt{1 \cdot 2 - 0 \cdot 1} \left| {}^3H, 1, 4 \right\rangle + \\ + b\sqrt{5 \cdot 6 - 4 \cdot 5} \left| {}^3H, 0, 5 \right\rangle + c\sqrt{1 \cdot 2 - (-1) \cdot 0} \left| {}^3H, 0, 5 \right\rangle,$$

откуда находим два уравнения для определения трех коэффициентов a, b, c

$$\begin{cases} a\sqrt{18} + b\sqrt{2} = 0, \\ b\sqrt{10} + c\sqrt{2} = 0. \end{cases}$$

Третье уравнение можно получить из условия нормировки на единицу всех фигурирующих в рассмотрении функций: $aa^* + bb^* + cc^* = 1$ ¹. Решая систему трех уравнений, получаем: $b = -3a$, $c = -b\sqrt{5} = 3a\sqrt{5}$, $aa^*(1 + 9 + 45) = 1 = 55aa^* = 55|a|^2$, откуда $|a|^2 = 1/55$. Следовательно, $a = e^{i\omega}(55)^{-\frac{1}{2}}$. Если мы положим фазовый множитель $\omega = 0$, то для искомой функции найдем:

$$\left| {}^3H_4, 4 \right\rangle = \left(\frac{1}{55}\right)^{\frac{1}{2}} \left| {}^3H, 1, 3 \right\rangle - \left(\frac{9}{55}\right)^{\frac{1}{2}} \left| {}^3H, 0, 4 \right\rangle + \left(\frac{9}{11}\right)^{\frac{1}{2}} \left| {}^3H - 1, 5 \right\rangle.$$

Все другие состояния данного уровня можно теперь найти, действуя на состояние с максимальной проекцией $M_J = 4$ оператором понижения J_- . Найдем для примера функцию $\left| {}^3H_4, 3 \right\rangle$. Имеем:

$$J_- \left| {}^3H_4, 4 \right\rangle = \sqrt{4 \cdot 5 - 4 \cdot 3} \left| {}^3H_4, 3 \right\rangle = \left(\frac{1}{55}\right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{1 \cdot 2 - 1 \cdot 0} \left| {}^3H, 0, 3 \right\rangle + \\ + \left(\frac{1}{55}\right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{5 \cdot 6 - 3 \cdot 2} \left| {}^3H, 1, 2 \right\rangle - \left(\frac{9}{55}\right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{1 \cdot 2 - 0 \cdot (-1)} \left| {}^3H - 1, 4 \right\rangle \\ - \left(\frac{9}{55}\right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{5 \cdot 6 - 4 \cdot 3} \left| {}^3H, 0, 3 \right\rangle + \left(\frac{9}{11}\right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{5 \cdot 6 - 5 \cdot 4} \left| {}^3H - 1, 4 \right\rangle,$$

откуда находим

$$\left| {}^3H_4, 3 \right\rangle = -8\left(\frac{2}{55}\right)^{\frac{1}{2}} \left| {}^3H, 0, 3 \right\rangle + 2\left(\frac{6}{55}\right)^{\frac{1}{2}} \left| {}^3H, 1, 2 \right\rangle + 12\left(\frac{2}{55}\right)^{\frac{1}{2}} \left| {}^3H - 1, 4 \right\rangle.$$

6.2. Получение общей формулы для коэффициентов Клебша-Гордона

Процедуру нахождения волновой функции суммарного момента j с максимальным значением его проекции $m = j$ через функции складываемых моментов $\left| j_1 \mu_1 \right\rangle \left| j_2 \mu_2 \right\rangle = \left| j_1 j_2 \mu_1 \mu_2 \right\rangle$ можно выразить следующей формулой [8]:

¹ Звездочка используется для обозначения операции комплексного сопряжения.

$$|j_1 j_2 jj\rangle = C \sum_{\mu_1 \mu_2} (-1)^{j_1 - \mu_1} \delta(\mu_1 + \mu_2, j) \left[\frac{(j_1 + \mu_1)!(j_2 + \mu_2)!}{(j_1 - \mu_1)!(j_2 - \mu_2)!} \right]^{\frac{1}{2}} |j_1 j_2 \mu_1 \mu_2\rangle, \quad (6.1)$$

где величина C является некоторой константой. В справедливости этого выражения можно убедиться, показав что правая ее часть удовлетворяет условию $j_+ |j_1 j_2 jj\rangle = 0$. Действительно, одна и та же функция, скажем, $|j_1 j_2 \mu_1 + 1, \mu_2\rangle$ в результирующем выражении ($j_+ = j_{1+} + j_{2+}$) $|j_1 j_2 jj\rangle$ может вообще не встретиться или может получиться самое большее два раза: в первый раз она появится, когда оператор j_{1+} подействует на функцию $|j_1 j_2 \mu_1 \mu_2\rangle$, и во второй раз, когда оператор j_{2+} подействует на функцию $|j_1 j_2 \mu_1 + 1, \mu_2 - 1\rangle$. Коэффициент при получившейся функции $|j_1 j_2 \mu_1 + 1, \mu_2\rangle$ в первом случае будет выглядеть так

$$(-1)^{j_1 - \mu_1} \left[\frac{(j_1 + \mu_1)!(j_2 + j - \mu_1)!}{(j_1 - \mu_1)!(j_2 - j + \mu_1)!} \right]^{\frac{1}{2}} [j_1(j_1 + 1) - \mu_1(\mu_1 + 1)]^{\frac{1}{2}},$$

а во втором для него будем иметь

$$(-1)^{j_1 - \mu_1 - 1} \left[\frac{(j_1 + \mu_1 + 1)!(j_2 + j - \mu_1 - 1)!}{(j_1 - \mu_1 - 1)!(j_2 - j + \mu_1 + 1)!} \right]^{\frac{1}{2}} [j_2(j_2 + 1) - (\mu_2 - 1)\mu_2]^{\frac{1}{2}}.$$

Складывая оба коэффициента, предварительно записав разности в последних квадратных скобках через произведения сомножителей

$$j_1(j_1 + 1) - \mu_1(\mu_1 + 1) = (j_1 - \mu_1)(j_1 + \mu_1 + 1)$$

$$j_2(j_2 + 1) - (\mu_2 - 1)\mu_2 = (j_2 + \mu_2)(j_2 - \mu_2 + 1) = (j_2 + j - \mu_1)(j_2 - j + \mu_1 + 1),$$

получаем суммарный коэффициент в виде

$$(-1)^{j_1 - \mu_1} \left\{ \left[\frac{(j_1 + \mu_1 + 1)!(j_2 + j - \mu_1)!}{(j_1 - \mu_1 - 1)!(j_2 - j + \mu_1 + 1)!} \right]^{\frac{1}{2}} - \left[\frac{(j_1 + \mu_1 + 1)!(j_2 + j - \mu_1)!}{(j_1 - \mu_1 - 1)!(j_2 - j + \mu_1)!} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} = 0.$$

Таким образом, вся результирующая функция, в самом деле, обратится в нуль.

Для того, чтобы определить константу C , входящую в выражение (6.1), потребуем, чтобы функция $|j_1 j_2 jj\rangle$ была нормирована на единицу:

$$\begin{aligned}
|C|^2 \sum_{\mu_1 \mu_2} \left[\frac{(j_1 + \mu_1)!(j_2 + \mu_2)!}{(j_1 - \mu_1)!(j_2 - \mu_2)!} \right] \delta(\mu_1 + \mu_2, j) = \\
= |C|^2 \sum_{\mu_1} \left[\frac{(j_1 + \mu_1)!(j_2 + j - \mu_1)!}{(j_1 - \mu_1)!(j_2 - j + \mu_1)!} \right] = 1 = \\
= |C|^2 \left[\frac{(j + j_1 - j_2)!(j + j_2 - j_1)!(j + j_1 + j_2 + 1)!}{(2j + 1)(j_1 + j_2 - j)!} \right],
\end{aligned}$$

откуда для константы C получаем выражение:

$$C = \left[\frac{(2j + 1)!(j_1 + j_2 - j)!}{(j + j_1 - j_2)!(j + j_2 - j_1)!(j + j_1 + j_2 + 1)!} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (6.2)$$

если фазовый множитель положить равным нулю.

Чтобы найти коэффициенты векторной связи в общем виде для любой функции $|j_1 j_2 j m\rangle$, подействуем $(j - m)$ раз оператором понижения $j_- = j_{1-} + j_{2-}$ на функцию (6.1). Однократное действие оператора J_- на функцию $|JM\rangle$, согласно (4.4), дает

$$\begin{aligned}
(J_-)^1 |JM\rangle &= [J(J + 1) - M(M - 1)]^{\frac{1}{2}} |JM - 1\rangle = \\
&= [(J + M)(J - M + 1)]^{\frac{1}{2}} |JM - 1\rangle = \\
&= \left[\frac{(J + M)!(J - M + 1)!}{(J - M)!(J + M - 1)!} \right]^{\frac{1}{2}} |JM - 1\rangle.
\end{aligned}$$

N -кратное применение этого оператора к той же функции приводит к выражению

$$(J_-)^N |JM\rangle = \left[\frac{(J + M)!(J - M + N)!}{(J - M)!(J + M - N)!} \right]^{\frac{1}{2}} |JM - N\rangle. \quad (6.3)$$

Поэтому после $(j - m)$ -кратного действия оператора j_- на функцию $|j_1 j_2 j j\rangle$ будем иметь:

$$\begin{aligned}
(j_-)^{j-m} |j_1 j_2 j j\rangle &= \left[\frac{(2j)!(j-m)!}{(j+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} |j_1 j_2 j m\rangle = \\
&= C \sum_{\mu_1 \mu_2} (-1)^{j_1 - \mu_1} \delta(\mu_1 + \mu_2, j) \left[\frac{(j_1 + \mu_1)!(j_2 + \mu_2)!}{(j_1 - \mu_1)!(j_2 - \mu_2)!} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\
&\quad \times \sum_{x=0}^{j-m} \left[\frac{(j-m)!}{x!(j-m-x)!} \right] j_1^x j_2^{j-m-x} |j_1 j_2 \mu_1 \mu_2\rangle = \\
&= C \sum_{\mu_1 \mu_2} (-1)^{j_1 - \mu_1} \delta(\mu_1 + \mu_2, j) \sum_{x=0}^{j-m} \left[\frac{(j-m)!}{x!(j-m-x)!} \right] \times \\
&\quad \times \left[\frac{(j_1 + \mu_1)!(j_2 + \mu_2)!(j_1 + \mu_1)!(j_1 - \mu_1 + x)!}{(j_1 - \mu_1)!(j_2 - \mu_2)!(j_1 - \mu_1)!(j_1 + \mu_1 - x)!} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\
&\quad \times \left[\frac{(j_2 + \mu_2)!(j_2 - \mu_2 + j - m - x)!}{(j_2 - \mu_2)!(j_2 + \mu_2 - j + m + x)!} \right]^{\frac{1}{2}} |j_1 \mu_1 - x j_2 \mu_2 - j + m + x\rangle.
\end{aligned}$$

Если в последнем равенстве этого результата сделать подстановки $\mu_1 = m_1 + x$, $\mu_2 = j - m - x + m_2$, которые приведут к заменам:

$$\begin{aligned}
\delta(\mu_1 + \mu_2, j) &= \delta(m_1 + x + j - m - x + m_2, j) = \delta(m_1 + m_2, m), \\
(j_1 + \mu_1)! &= (j_1 + m_1 + x)!, \\
(j_2 + \mu_2)! &= (j_2 + j - m - x + m_2)! = (j_2 + j - m_1 - x)!, \\
(j_1 - \mu_1 + x)! &= (j_1 - m_1 - x + x)! = (j_1 - m_1)!, \\
(j_2 - \mu_2 + j - m - x)! &= (j_2 - j + m + x - m_2 + j - m - x)! = (j_2 - m_2)!, \\
(j_1 - \mu_1)! &= (j_1 - m_1 - x)!, \\
(j_2 - \mu_2)! &= (j_2 - j + m + x - m_2)! = (j_2 - j + m_1 + x)!, \\
(j_1 + \mu_1 - x)! &= (j_1 + x + m_1 - x)! = (j_1 + m_1)!, \\
(j_2 + \mu_2 + m - j + x)! &= (j_2 + j - m - x + m_2 + m - j + x)! = (j_2 + m_2)!,
\end{aligned}$$

то функцию $|j_1 j_2 j m\rangle$ можно будет представить в виде

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1, m_2} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle, \quad (6.4)$$

где величины $\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle$ называются коэффициентами Клебша-Гордона и для них получим следующее выражение:

$$\begin{aligned}
\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle &= \delta(m_1 + m_2, m) (-1)^{j_1 - m_1} \times \\
&\times \left[\frac{(2j+1)(j_1 + j_2 - j)!(j_1 - m_1)!(j_2 - m_2)!(j+m)!(j-m)!}{(j+j_1-j_2)!(j+j_2-j_1)!(j+j_1+j_2+1)!(j_1+m_1)!(j_2+m_2)!} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\
&\times \sum_x (-1)^x \left[\frac{(j_1 + m_1 + x)!(j_2 + j - m_1 - x)!}{x!(j-m-x)!(j_1 - m_1 - x)!(j_2 - j + m_1 + x)!} \right].
\end{aligned} \quad (6.5)$$

При суммировании величина x принимает все значения, для которых факториалы имеют смысл.

Выражение для коэффициентов Клебша-Гордона впервые было найдено Вигнером в 1931г. Несколько позже, в 1932г., Ван дер Верден получил другое выражение. Оба их вывода основаны на теоретико-групповых методах, хотя способы получения значительно отличаются друг от друга. Первый использовал интегрирование на группе произведения трех матричных элементов неприводимых представлений группы вращений трехмерного пространства, базисные функции которых соответствуют собственным функциям операторов слагаемых и результирующего моментов. Метод Ван дер Вердена основывался на свойствах спинорных инвариантов. В 1940г. В.А. Фок дал довольно простой алгебраический способ вывода формулы для коэффициентов Клебша-Гордона. Метод Фока базировался на отыскании производящей функции для коэффициентов Клебша-Гордона. Аналитический вид такой функции получается с помощью рекуррентных соотношений между коэффициентами. В 1942г. Дж. Рака, которому, по-видимому, не была известна работа Фока, предложил другой алгебраический способ вывода формулы для коэффициентов Клебша-Гордона. Его метод также основывается на использовании рекуррентных соотношений, однако он не пользовался производящей функцией. Поскольку выражения коэффициентов Клебша-Гордона, полученные методом Фока и Рака совпадают, то эту формулу называют формулой Фока-Рака. Она представляет собой третий вид выражений для коэффициентов Клебша-Гордона. Существующие три вида формулы для коэффициентов Клебша-Гордона не могут быть переведены один в другой с помощью простых подстановок, изменяющих параметр суммирования, поскольку трем этим формулам соответствуют три разных способа вывода¹.

¹ Однако, проводя довольно сложные алгебраические выкладки, литовским физикам Юцису и Бандзайтису [9] удалось преобразовать все три вида формулы из одного вида в другой, при этом ими было получено еще два новых вида этой формулы, так что сейчас имеется пять

Полученная нами формула по виду совпадает с той, которая была получена Рака. Получили же мы ее путем использования рекуррентных соотношений для коэффициентов Клебша-Гордона, взяв в готовом виде один из коэффициентов, а именно коэффициент $\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j j \rangle$.

6.3. Свойства коэффициентов Клебша-Гордона

Для изучения свойств коэффициентов Клебша-Гордона запишем множитель перед суммой в полученном выражении (6.5) в виде

$$\delta(m_1 + m_2, m) \Delta(j_1 j_2 j) \frac{(-1)^{j_1 - m_1}}{(j + j_1 - j_2)!(j + j_2 - j_1)!} \times \\ \times \left[\frac{(2j + 1)(j_1 - m_1)!(j_2 - m_2)!(j + m)!(j - m)!}{(j_1 + m_1)!(j_2 + m_2)!} \right]^{\frac{1}{2}},$$

где мы ввели так называемый “треугольный коэффициент”:

$$\Delta(j_1 j_2 j) = \left[\frac{(j_1 + j_2 - j)!(j_2 + j - j_1)!(j + j_2 - j_1)!}{(j_1 + j_2 + j + 1)!} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (6.6)$$

Прежде всего, отметим, что предположение о равенстве нулю фазового множителя в выражении константы нормировки (6.2) исходной функции вместе с нулевыми фазами бравшихся матричных элементов (4.3), приводят к тому, что коэффициенты Клебша-Гордона являются действительными величинами. Далее, ясно, что коэффициенты Клебша-Гордона определены для целых и полуцелых значений аргументов и отличны от нуля, если выполнены два условия :

$$\begin{aligned} m_1 + m_2 &= m, \\ j &= j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| \end{aligned} \quad (6.7)$$

Разности чисел $j_1 - m_1, j_2 - m_2, j - m$, а также сумма $j_1 + j_2 + j$ – целые числа. Второе из условий (6.7) часто называют условием треугольника. Согласно ему, любое из чисел j_1, j_2, j , также как и длины сторон треугольника, больше или равно разности двух других и меньше или равно их сумме. Об этом же свидетельствует и наличие треугольного коэффициента (6.6), кроме того, из него вытекает, что периметры всех треугольников являются целыми числами.

формул для коэффициентов Клебша-Гордона, которые исчерпывают все возможные самостоятельные виды выражения для коэффициентов Клебша-Гордона, отличающиеся множителем перед суммой.

Формула (6.5) не совсем симметрична, поэтому неудобна для изучения свойств симметрии коэффициентов Клебша-Гордона. Рака, получив ее, преобразовал к виду Ван дер Вердена:

$$\begin{aligned} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle &= \delta(m_1 + m_2, m) \Delta(j_1 j_2 j) \times \\ &\times [(2j+1)(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!(j+m)!(j-m)!]^{\frac{1}{2}} \times \\ &\times \sum_x \left\{ \left[\frac{(-1)^x}{x!(j_1+j_2-j-x)!(j_1-m_1-x)!(j_2+m_2-x)!} \right] \times \right. \\ &\quad \left. \times \left[\frac{1}{(j-j_2+m_1+x)!(j-j_1-m_2+x)!} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Выделим теперь из этого коэффициента симметрическую его часть

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j_3 m_3 \rangle = (-1)^{j_1-j_2+m_3} (2j_3+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & -m_3 \end{pmatrix} \quad (6.9)$$

$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & -m_3 \end{pmatrix}$, которая называется коэффициентом Вигнера, или 3j-символом,

явное выражение его таково:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} &= \delta(m_1 + m_2 + m_3, 0) \Delta(j_1 j_2 j_3) (-1)^{j_1-j_2+m_3} \times \\ &\times [(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!(j_3+m_3)!(j_3-m_3)!]^{\frac{1}{2}} \times \\ &\times \sum_x \left\{ \left[\frac{(-1)^x}{x!(j_1+j_2-j_3-x)!(j_1-m_1-x)!(j_2+m_2-x)!} \right] \times \right. \\ &\quad \left. \times \left[\frac{1}{(j_3-j_2+m_1+x)!(j_3-j_1-m_2+x)!} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (6.10)$$

Коэффициент перед суммой теперь симметричен по индексам 1, 2, 3. Для выявления симметрии суммы будем использовать поочередно аргумент пяти других факториалов в (6.10) в качестве параметра суммирования вместо x . Положив параметр суммирования u равным, например, $j_1 + j_2 - j_3 - x$, увидим, что фазовый множитель и аргументы у факториалов в сумме выражения (6.10) приобретут вид

$$\begin{aligned}
& (-1)^{x+j_1-j_2-m_3}, \\
& x = j_1 + j_2 - j_3 - y, \\
& j_1 - m_1 - x = j_1 - m_1 - j_1 - j_2 + j_3 + y = j_3 - j_2 - m_1 + y, \\
& j_2 + m_2 - x = j_2 + m_2 - j_1 - j_2 + j_3 + y = j_3 - j_1 + m_2 + y, \\
& j_3 - j_2 + m_1 + x = j_3 - j_2 + m_1 + j_1 + j_2 - j_3 - y = j_1 + m_1 - y, \\
& j_3 - j_1 - m_2 + x = j_3 - j_1 - m_2 + j_1 + j_2 - j_3 - y = j_2 - m_2 - y,
\end{aligned}$$

а сумма преобразуется к выражению

$$(-1)^{2j_1-j_3-m_3} \sum_y \left\{ \left[\frac{(-1)^y}{(j_1 + j_2 - j_3 - y)! y! (j_3 - j_2 - m_1 + y)! (j_3 - j_1 + m_2 + y)!} \right] \times \right. \\
\left. \times \left[\frac{1}{(j_1 + m_1 - y)! (j_2 - m_2 - y)!} \right] \right\}.$$

Сравнение этой суммы с суммой исходного символа показывает, что она соответствует $3j$ -символу, у которого j_1, m_1 заменены на j_2, m_2 и наоборот, причем для компенсации этой замены появился множитель

$$\begin{aligned}
& (-1)^{2j_1-j_3-m_3-j_2+j_1+m_3} = (-1)^{3j_1-j_2-j_3} = \\
& = (-1)^{-4j_1+j_1-j_2-j_3} = (-1)^{-j_1-j_2-j_3} = (-1)^{j_1+j_2+j_3}.
\end{aligned}$$

Таким образом, приходим к заключению, что имеет место равенство:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix}, \quad (6.11)$$

которое свидетельствует о том, что перестановка двух столбцов $3j$ -символа приводит к появлению фазового множителя $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$. Аналогично, полагая новый параметр суммирования поочередно

$$y = j_1 - m_1 - x, \quad y = j_2 + m_2 - x, \quad y = j_3 - j_2 + m_1 + x, \quad y = j_3 - j_1 - m_2 - x,$$

получаем

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_3 & j_2 \\ m_1 & m_3 & m_2 \end{pmatrix}, \quad (6.12)$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_3 & j_2 & j_1 \\ m_3 & m_2 & m_1 \end{pmatrix}, \quad (6.13)$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_3 & j_1 & j_2 \\ m_3 & m_1 & m_2 \end{pmatrix}, \quad (6.14)$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ m_2 & m_3 & m_1 \end{pmatrix} \quad (6.15)$$

соответственно. Объединяя все полученные свойства вместе, мы приходим к выводу, что четная перестановка столбцов $3j$ -символа оставляет его неизменным, в то время как, нечетная перестановка приводит к умножению $3j$ -символа на фазовый множитель $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$.

Из этого свойства, в частности, следует, что все $3j$ -символы с двумя одинаковыми столбцами равны нулю, если сумма $j_1 + j_2 + j_3$ - нечетна. Можно установить еще одно свойство симметрии $3j$ -символов, если в общей формуле для них (6.10) сменить знаки проекций всех трех моментов. Не трудно видеть, что результат будет тот же самый, что и при перемене местами двух первых столбцов, дополнительно появится лишь фазовый множитель $(-1)^{j_1-j_2+m_3+j_2-j_1-m_3}$. Следовательно,

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix}. \quad (6.16)$$

Помимо свойств симметрии, следующих простым способом из определения $3j$ -символов, последние обладают еще и другими свойствами симметрии, вывод которых, однако, очень сложен и мы его не будем приводить. Эти дополнительные свойства удобно формулировать, если ввести квадратную таблицу чисел, связанных с аргументами $3j$ -символа следующим образом: ¹

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} j_2 + j_3 - j_1 & j_3 + j_1 - j_2 & j_1 + j_2 - j_3 \\ j_1 - m_1 & j_2 - m_2 & j_3 - m_3 \\ j_1 + m_1 & j_2 + m_2 & j_3 + m_3 \end{bmatrix}. \quad (6.17)$$

Тогда: 1) перестановка любых двух столбцов таблицы умножает символ на фазовый множитель $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$ при нечетной перестановке и не меняет символа при четной перестановке (это свойство совпадает с известными уже свойствами, так как такая перестановка эквивалентна перестановке любых двух столбцов самого символа); 2) то же справедливо при перестановке любых двух строк (в отношении двух нижних строк это свойство совпадает со свойством (6.16)); перестановка первой строки со второй и первой с третьей дает новые дополнительные свойства; 3) $3j$ -символ не меняется при замене строк таблицы ее столбцами. Это тоже приводит к новым свойствам. Если свойства, установленные ранее, дают $3! \cdot 2 = 12$ разных свойств симметрии $3j$ -символов, то свойства Редже устанавливают в общей сложности $3! \cdot 3! = 72$ свойства, т.е. дают 60 новых

¹Эти свойства были установлены Редже в работе [10].

свойств $3j$ -символов. Хотя эти свойства менее наглядны, чем свойства, полученные непосредственно из формул для $3j$ -символов, тем не менее, они оказались очень полезными при их численных вычислениях.

6.4. Ортогональность $3j$ -символов

Вследствие того, что матрицы, осуществляющие переход от представления двух несвязанных моментов к представлению результирующего момента, являются унитарными, коэффициенты Клебша-Гордона подчиняются следующим условиям ортогональности:

$$\sum_{m_1, m_2} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j_3 m_3 \rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j'_3 m'_3 \rangle = \delta(j_3, j'_3) \delta(m_3, m'_3), \quad (6.18)$$

$$\sum_{j_3, m_3} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j_3 m_3 \rangle \langle j_1 m'_1 j_2 m'_2 | j_1 j_2 j_3 m_3 \rangle = \delta(m_1, m'_1) \delta(m_2, m'_2). \quad (6.19)$$

Для доказательства первого из них запишем разложение Клебша-Гордона для функции $|j_1 j_2 j_3 m_3\rangle$ и комплексно-сопряженной к ней с другими результирующим моментом и его проекции $|j_1 j_2 j'_3 m'_3\rangle^*$

$$\begin{aligned} |j_1 j_2 j_3 m_3\rangle &= \sum_{m_1, m_2} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j_3 m_3 \rangle |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle, \\ |j_1 j_2 j'_3 m'_3\rangle^* &= \sum_{m'_1, m'_2} \langle j_1 m'_1 j_2 m'_2 | j_1 j_2 j'_3 m'_3 \rangle^* |j_1 m'_1 j_2 m'_2\rangle^*. \end{aligned}$$

Умножая эти функции друг на друга и интегрируя по соответствующим пространствам, получаем соотношение (6.18), если опустим звездочку комплексного сопряжения, поскольку коэффициенты Клебша-Гордона являются действительными величинами.

Чтобы доказать второе соотношение ортогональности, запишем обратное преобразование от функций результирующего момента к функциям произведения складываемых моментов:

$$|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = \sum_{j_3, m_3} \langle j_1 j_2 j_3 m_3 | j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle |j_1 j_2 j_3 m_3\rangle. \quad (6.20)$$

Заметим далее, что если матрицу, осуществляющую переход от ортонормированной системы функций $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ к ортонормированной системе функций $|j_1 j_2 j_3 m_3\rangle$, обозначить через $C_{j_1 j_2}$, то для ее матричных элементов и матричных элементов обратной к ней матрицы $C_{j_1 j_2}^{-1}$, будем иметь:

$$\langle m_1 m_2 | C_{j_1 j_2} | j_3 m_3 \rangle = \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j_3 m_3 \rangle,$$

$$\langle j_3 m_3 | C_{j_1 j_2}^{-1} | m_1 m_2 \rangle = \langle j_1 j_2 j_3 m_3 | j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle.$$

Из унитарности матрицы $C_{j_1 j_2}$ следует, что

$$\langle j_3 m_3 | C_{j_1 j_2}^{-1} | m_1 m_2 \rangle = \langle j_3 m_3 | C_{j_1 j_2}^{+} | m_1 m_2 \rangle = \langle m_1 m_2 | C_{j_1 j_2} | j_3 m_3 \rangle^*,$$

где матрица $C_{j_1 j_2}^{+}$ - есть эрмитовски сопряженная к матрице $C_{j_1 j_2}$. Действительность коэффициентов Клебша-Гордона дает нам право заключить, что

$$\langle j_3 m_3 | C_{j_1 j_2}^{-1} | m_1 m_2 \rangle = \langle m_1 m_2 | C_{j_1 j_2} | j_3 m_3 \rangle,$$

или, иными словами, можно утверждать, что имеет место равенство

$$\langle j_1 j_2 j_3 m_3 | j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle = \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j_3 m_3 \rangle, \quad (6.21)$$

т.е., коэффициенты обратного преобразования Клебша-Гордона в точности совпадают с коэффициентами прямого преобразования. Записывая, в таком случае, комплексно сопряженную функцию $|j_1 m'_1 j_2 m'_2\rangle^*$ в виде

$$|j_1 m'_1 j_2 m'_2\rangle^* = \sum_{j'_3, m'_3} \langle j_1 m'_1 j_2 m'_2 | j_1 j_2 j'_3 m'_3 \rangle^* |j_1 j_2 j'_3 m'_3\rangle^*,$$

умножая ее на функцию (6.20) и интегрируя по соответствующим пространствам, получим второе соотношение ортогональности (6.19).

Ортогональность коэффициентов Клебша-Гордона приводит к следующим условиям ортогональности, или правилам суммирования, 3j-СИМВОЛОВ:

$$\sum_{m_1, m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j'_3 \\ m_1 & m_2 & m'_3 \end{pmatrix} = \delta(j_3, j'_3) \delta(m_3, m'_3) (2j_3 + 1)^{-1}, \quad (6.22)$$

$$\sum_{j_3, m_3} (2j_3 + 1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m'_1 & m'_2 & m_3 \end{pmatrix} = \delta(m_1, m'_1) \delta(m_2, m'_2), \quad (6.23)$$

которые легко получить путем подстановки соотношения (6.9) в формулы (6.18) и (6.19).

В заключение отметим, что среди опубликованных таблиц коэффициентов векторного сложения в настоящее время самыми обширными являются таблицы, составленные Ротенбергом и др. [7] (из рекомендуемой литературы), в которых представлены значения 3j-символов с аргументами $j \leq 8$. Кроме того, коэффициенты Клебша-Гордона с любыми, представляющими практический интерес величинами моментов,

можно вычислить в математической оболочке “Математика“, а также найти в сети на соответствующих сайтах.

7. Слетеровские детерминанты

В предыдущем разделе мы убедились в том, что переход от $\gamma SLM_S M_L$ -схемы к схеме $\gamma SLJM_J$ может быть осуществлен довольно просто с помощью $3j$ -символов. Обратимся сейчас ко второму этапу преобразования функций, а именно к переходу от $\gamma SLM_S M_L$ -схемы к слетеровским детерминантам, т.е. к схеме одноэлектронных состояний $sm_l m_l$. Этот переход опять можно совершить с помощью операторов сдвига [11]. Запишем слетеровский детерминант общего вида следующим образом $\{K_1 K_2 \dots K_N\}$, где $K = (n l m_l m_s)$ - есть набор четверки квантовых чисел электрона. Если имеем дело с системой двух электронов, то действие, например, оператора повышения L_+ в орбитальном пространстве на слетеровский детерминант приведет к следующему результату:

$$\begin{aligned} L_+ \{K_1 K_2\} &= (2)^{-\frac{1}{2}} (l_{1+} + l_{2+}) [\psi_1(K_1) \psi_2(K_2) - \psi_1(K_2) \psi_2(K_1)] = \\ &= (2)^{-\frac{1}{2}} [a_1 \psi_1(K'_1) \psi_2(K_2) - a_2 \psi_1(K'_2) \psi_2(K_1) + \\ &+ a_2 \psi_1(K_1) \psi_2(K'_2) - a_1 \psi_1(K_2) \psi_2(K'_1)] = \\ &= a_1 \{K'_1 K_2\} + a_2 \{K_1 K'_2\}, \end{aligned}$$

где $K'_i = (n_i l_i m_{si} m_{li} + 1)$, $a_i = [l_i(l_i + 1) - m_{li}(m_{li} + 1)]^{\frac{1}{2}}$. Обобщение этого выражения на случай N электронов таково

$$L_+ \{K_1 K_2 \dots K_N\} = a_1 \{K'_1 K_2 \dots K_N\} + a_N \{K_1 K_2 \dots K'_N\} + \dots a_2 \{K_1 K_2 \dots K'_2\}. \quad (7.1)$$

Точно таким же образом можно показать, что

$$S_+ \{K_1 K_2 \dots K_N\} = b_1 \{K''_1 K_2 \dots K_N\} + b_2 \{K_1 K''_2 \dots K_N\} + \dots b_N \{K_1 K_2 \dots K''_N\}, \quad (7.2)$$

где $K''_i = (n_i l_i m_{si} + 1 m_{li})$, $b_i = [s_i(s_i + 1) - m_{si}(m_{si} + 1)]^{\frac{1}{2}} = \delta(m_{si}, -\frac{1}{2})$.

В качестве примера найдем коэффициенты a, b, c, d в разложении

$$|d^3 \ ^2F M_S = \frac{1}{2} M_L = 3\rangle = a \left\{ \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\} + b \left\{ \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\} + c \left\{ \begin{smallmatrix} - & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\} + d \left\{ \begin{smallmatrix} + & 2 & - \\ 2 & 2 & -1 \end{smallmatrix} \right\}. \quad (7.3)$$

Так как M_L имеет максимально возможную для терма 2F величину, то действие оператора L_+ должно приводить к результату $L_+ |d^3 \ ^2F \frac{1}{2}, 3\rangle = 0$.

Подставив сюда (7.3) и используя (7.1), получаем

$$L_+ \left| d^3 {}^2F_{\frac{1}{2}}, 3 \right\rangle = (a\sqrt{6} - b\sqrt{6}) \left\{ \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 1 & 1 \end{smallmatrix} \right\} + (2b - 2c + d\sqrt{6}) \left\{ \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & 0 \end{smallmatrix} \right\} = 0.$$

Поскольку и $M_S = \frac{1}{2}$ в рассматриваемом состоянии является максимальным значением, то действие на это состояние оператора S_+ также должно приводить к нулю: $S_+ \left| d^3 {}^2F_{\frac{1}{2}}, 3 \right\rangle = 0$. Подставив сюда (7.3) и используя (7.2), находим

$$S_+ \left| d^3 {}^2F_{\frac{1}{2}}, 3 \right\rangle = (a + b + c) \left\{ \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\} = 0.$$

Получившиеся из последних двух соотношений три уравнения:

$$a - b = 0, \quad 2b - 2c + d(6)^{\frac{1}{2}} = 0, \quad a + b + c = 0,$$

надо теперь скомбинировать с четвертым, вытекающим из условия нормировки $aa^* + bb^* + cc^* + dd^* = 1$, чтобы определить коэффициенты линейной комбинации (7.3): $b = a$, $d = -a(6)^{\frac{1}{2}}$, $c = -2a$, $|a^2|(1 + 1 + 4 + 6) = 12|a^2| = 1$. Выбирая фазовый множитель у коэффициента a равным нулю, находим: $a = (12)^{-\frac{1}{2}}$, $b = (12)^{-\frac{1}{2}}$, $c = -(3)^{-\frac{1}{2}}$, $d = (2)^{-\frac{1}{2}}$, поэтому

$$\left| d^3 {}^2F_{\frac{1}{2}}, 3 \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{12}} \left\{ \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\} + \sqrt{\frac{1}{12}} \left\{ \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\} + \sqrt{\frac{1}{3}} \left\{ \begin{smallmatrix} - & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\} + \sqrt{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & -1 \end{smallmatrix} \right\}. \quad (7.4)$$

Если нас будут интересовать другие состояния этого терма, то они опять могут быть найдены в результате применения к функции (7.4) операторов понижения L_- и S_- .

На первый взгляд может показаться, что таким действием операторов сдвига проблема перехода от $\gamma S L M_S M_L$ -схемы к схеме слетеровских детерминантов решается полностью. Однако, к сожалению, дело обстоит не так. Иногда этим методом не удастся получить достаточное количество уравнений для определения всех коэффициентов. Так, например, если подействовать операторами L_+ и S_+ на функцию

$$\left| d^3 {}^2D_{\frac{1}{2}}, 2 \right\rangle = a \left\{ \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 1 & -1 \end{smallmatrix} \right\} + b \left\{ \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 1 & -1 \end{smallmatrix} \right\} + c \left\{ \begin{smallmatrix} - & + & + \\ 2 & 1 & -1 \end{smallmatrix} \right\} + d \left\{ \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 0 & 0 \end{smallmatrix} \right\} + e \left\{ \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & -2 \end{smallmatrix} \right\} + f \left\{ \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 1 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\}, \quad (7.5)$$

то получим

$$L_+ \left| d^3 {}^2D_{\frac{1}{2}}, 2 \right\rangle = (a\sqrt{6} + d\sqrt{6}) \left\{ \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\} + (b\sqrt{6} - d\sqrt{6} + 2f) \left\{ \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\} +$$

$$+ (2b - 2c + 2e) \left\{ \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & -1 \end{smallmatrix} \right\} + (c\sqrt{6} - 2f) \left\{ \begin{smallmatrix} - & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\} = 0,$$

$$S_+ \left| d^3 {}^2D_{\frac{1}{2}}, 2 \right\rangle = (a + b + c) \left\{ \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 1 & -1 \end{smallmatrix} \right\} = 0,$$

откуда имеем систему уравнений:

$$\begin{cases} a + d = 0, & b - c + e = 0, \\ b\sqrt{6} + d\sqrt{6} + 2f = 0, & c\sqrt{6} - 2f = 0, \\ a + b + c = 0, \end{cases} \quad (7.6)$$

решая ее: $d = -a$, $b + a = -(\frac{2}{3})^{\frac{1}{2}} f$, $c = (\frac{2}{3})^{\frac{1}{2}} f$, $a + b = -c$, $b + a = -(\frac{2}{3})^{\frac{1}{2}} f$, видим, что два из ее уравнений линейно зависимы. Следовательно, присоединив к ней условие нормировки, мы все равно не сможем найти все коэффициенты в функции (7.4): один из них окажется не определенным. Придавая ему всевозможные значения, мы получим сколько угодно различных функций $\left| d^3 {}^2D_{\frac{1}{2}}, 2 \right\rangle$. Попытаемся понять, в чем заключается причина этой неоднозначности и как ее можно устранить?

Представление функции $\left| d^3 {}^2D_{\frac{1}{2}}, 2 \right\rangle$ в виде линейной комбинации (7.5) из шести слетеровских детерминантов свидетельствует о том, что у конфигурации d^3 существует шесть термов, для которых $S \geq 1/2$ и $L \geq 2$. Вместе с тем, уравнение (7.3) указывает на тот факт, что у конфигурации d^3 имеется четыре терма, для которых $S \geq 1/2$ и $L \geq 3$. Отсюда следует, что у конфигурации d^3 существует два терма D . Более того, поскольку функция $\left| d^3 {}^4F_{\frac{3}{2}}, 3 \right\rangle$ нормального терма представляется единственным слетеровским детерминантом $\left| d^3 {}^4F_{\frac{3}{2}}, 3 \right\rangle = \left\{ \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\}$ и функция $\left| d^3 {}^4F_{\frac{3}{2}}, 2 \right\rangle$ с проекцией орбитального момента, на единицу меньшей, также выражается только через один слетеровский детерминант $\left| d^3 {}^4F_{\frac{3}{2}}, 2 \right\rangle = \left\{ \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 1 & -1 \end{smallmatrix} \right\}$, невозможно построить состояние $\left| d^3 {}^4D_{\frac{3}{2}}, 2 \right\rangle$ ортогональное к состоянию $\left| d^3 {}^4F_{\frac{3}{2}}, 2 \right\rangle$. Следовательно, конфигурация d^3 не может иметь терма 4D , и оба ее терма D являются дублетными термами 2D . Отсюда становится ясно, почему мы не смогли однозначно определить состояние $\left| d^3 {}^2D_{\frac{1}{2}}, 2 \right\rangle$: обозначение его $d^3 {}^2DM_S M_L$ является не полным и для полноты требуется задание

дополнительного квантового числа. Функции этих термов мы сможем однозначно определить только вместе с вычислением их энергии электростатического взаимодействия электронов при диагонализации матрицы второго порядка. В качестве же исходных состояний для составления такой матрицы можно использовать любые две ортогональные функции, коэффициенты которых удовлетворяют системе уравнений (7.6). Одну из них можно, например, получить, положив коэффициент $f = 0$. Для остальных коэффициентов тогда найдем: $b + a = 0$, $b = -a$, $d = -a$, $c = 0$, $b = -e$, $e = a$, $|a^2|(1+1+0+1+0+1) = 4|a^2| = 1$, $|a| = 1/2$ и для функции будем иметь:

$$|d^3\gamma_1^2 D_{\frac{1}{2}}, 2\rangle = \frac{1}{2} \left\{ \begin{smallmatrix} ++ & - \\ 21 & -1 \end{smallmatrix} \right\} - \frac{1}{2} \left\{ \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 21 & -1 \end{smallmatrix} \right\} - \frac{1}{2} \left\{ \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 200 \end{smallmatrix} \right\} + \frac{1}{2} \left\{ \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 22 & -2 \end{smallmatrix} \right\}. \quad (7.7)$$

Вторая, ортогональная к ней функция, будет иметь более сложный вид:

$$|d^3\gamma_2^2 D_{\frac{1}{2}}, 2\rangle = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{1}{21}} \left\{ \begin{smallmatrix} ++ & - \\ 21 & -1 \end{smallmatrix} \right\} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{21}} \left\{ \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 21 & -1 \end{smallmatrix} \right\} + 2 \sqrt{\frac{1}{21}} \left\{ \begin{smallmatrix} - & - & + \\ 21 & -1 \end{smallmatrix} \right\} - \\ - \frac{3}{2} \sqrt{\frac{1}{21}} \left\{ \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 200 \end{smallmatrix} \right\} - \frac{5}{2} \sqrt{\frac{1}{21}} \left\{ \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 22 & -2 \end{smallmatrix} \right\} + \sqrt{\frac{2}{7}} \left\{ \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 110 \end{smallmatrix} \right\} \quad (7.8)$$

Дополнительному квантовому числу γ в дальнейшем будем придавать определенный физический смысл, а пока же при выборе первой функции мы руководствовались только соображениями ее простоты.

Отметим также, что при попытке найти с помощью операторов сдвига функции термов, встречающихся в конфигурации три раза, мы столкнемся с неопределенностью в две константы. В общем случае при решении этой проблемы число неопределяемых коэффициентов будет всегда на один меньше кратности вхождения терма в рассматриваемую конфигурацию.

8. Матричные элементы на слетеровских детерминантах

Перейдя от схемы $\gamma SLJM_J$ к схеме $\gamma SLM_S M_L$ с помощью коэффициентов Клебша-Гордона и осуществив далее преобразование от $\gamma SLM_S M_L$ -схемы к одноэлектронным функциям, выраженным через слетеровские детерминанты, мы можем, следовательно, каждое состояние $|\gamma SLJM_J\rangle$ представить в виде линейной комбинации слетеровских детерминантов. Вследствие этого интересующие нас матричные элементы электростатического и спин-орбитального взаимодействий электронов $\langle \gamma SLJM_J | H_{EL} + H_{SO} | \gamma' S' L' J' M_J \rangle$ превратятся в суммы интегралов вида

$$\int \{K_1 K_2 \dots K_N\}^* (H_{EL} + H_{SO}) \{K'_1 K'_2 \dots K'_N\} d\tau,$$

где интегрирование производится по всем пространственным и спиновым переменным.¹ Методы вычисления таких интегралов были разработаны Кондоном и Шортли [1]. Прежде, чем их излагать, обратим внимание на тот факт, что взаимодействия H_{EL} и H_{SO} различны по своей природе. Спин-

орбитальное взаимодействие $H_{SO} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i)(\mathbf{s}_i \mathbf{l}_i)$, является, как говорят, взаимодействием одно частичного типа, в котором оператор взаимодействия зависит от переменных лишь одного электрона. Будем обозначать величины такого рода через

$$F = \sum_{i=1}^N f(i), \quad (8.1)$$

где $f(i)$ действует на координаты только i -го электрона².

¹ Говоря об интегрировании по спиновым переменным, мы, конечно, имеем в виду суммирование по ним.

² Операторами такого типа являются также оператор взаимодействия атома с внутрикристаллическим полем и оператор взаимодействия атома с внешним магнитным полем.

8.1. Матричные элементы одно частичных операторов

Матричные элементы для величин такого вида можно легко свести к матричным элементам, относящимся к движению одного электрона в центральном поле. Матричный элемент оператора F , соответствующий двум антисимметричным состояниям, которые определяются формулой (1.11), имеет вид:

$$\begin{aligned} \langle K|F|K'\rangle &= \int \{K_1 K_2 \dots K_N\}^* F \{K'_1 K'_2 \dots K'_N\} = \frac{1}{N!} \sum_i \sum_P \sum_{P'} (-1)^{p+p'} \times \\ &\times \int P[\psi_1^*(K_1) \psi_2^*(K_2) \dots \psi_N^*(K_N)] f(i) P'[\psi_1(K'_1) \psi_2(K'_2) \dots \psi_N(K'_N)] d\tau. \end{aligned} \quad (8.2)$$

Так как мы рассматриваем только антисимметричные состояния, то поскольку все отдельные системы квантовых чисел K_1 и т.д. различны, несущественно, считаем ли мы оператор P перестановкой номеров электронов относительно систем квантовых чисел, или квантовых чисел относительно электронных индексов. Последняя точка зрения представляется более удобной. Мы можем говорить о P как об операторе, действующем на квантовые числа каждого электрона и придающем этому электрону различные квантовые числа. Можно, таким образом, оператор P занести в аргумент функции электрона и обозначать квантовые числа посредством PK_i

Рассмотрим одно слагаемое под знаком суммы по номерам электронов и по перестановкам:

$$\begin{aligned} &\int P[\psi_1^*(K_1) \psi_2^*(K_2) \dots \psi_N^*(K_N)] f(i) P'[\psi_1(K'_1) \psi_2(K'_2) \dots \psi_N(K'_N)] d\tau = \\ &= \int \psi_1^*(PK_1) \psi_1(PK'_1) d\tau_1 \int \psi_2^*(PK_2) \psi_2(PK'_2) d\tau_2 \dots \\ &\dots \int \psi_i^*(PK_i) f(i) \psi_i(PK'_i) d\tau_i \dots \int \psi_N^*(PK_N) \psi_N(PK'_N) d\tau_N. \end{aligned} \quad (8.3)$$

Для всех электронов, кроме i -го, оно содержит просто интегралы от произведений собственных функций и только для i -го электрона в нем стоит матричный элемент от оператора $f(i)$. Вследствие этого, все слагаемое обратится в нуль, если $(N - 1)$ систем квантовых чисел в определителе $\{K_1 K_2 \dots K_N\}$ не окажется точно такими же, как и в детерминанте $\{K'_1 K'_2 \dots K'_N\}$, так как из неравенства нулю этого слагаемого следует, чтобы

$$P'K'_1 = PK_1, P'K'_2 = PK_2, \dots, P'K'_N = PK_N, \quad (8.4)$$

и только $P'K'_i$ не обязательно должно быть равно PK_i . Отсюда мы можем заключить, что все матричные элементы $\langle K|F|K' \rangle$ величины типа F обращаются в нуль, если детерминанты $\{K_1 K_2 \dots K_N\}$ и $\{K'_1 K'_2 \dots K'_N\}$ отличаются более, чем на одну, систему квантовых чисел. Продолжая вычисления, мы можем предположить, что совокупность систем квантовых чисел K та же, что и K' , за исключением одной системы, скажем K_n . Тогда, если системы квантовых чисел в K расположены в последовательности: $K_1 K_2 \dots K_n \dots K_N$, то удобно системы квантовых чисел в K' , переставить так, чтобы системы квантовых чисел, совпадающие с K , стояли на тех же местах, что и в K , а система K'_n , которой K' отличается от K , тоже располагалась бы на том же месте, что и система K_n . В результате проделанных перестановок мы получим новую совокупность систем квантовых чисел, которую обозначим через K'' и в которой отдельные системы будут расположены в порядке: $K_1 K_2 \dots K'_n \dots K_N$. Разумеется, полученный новый определитель $\{K_1 K_2 \dots K'_n \dots K_N\}$ будет отличаться от определителя $\{K'_1 K'_2 \dots K'_N\}$ знаком:

$$\{K_1 K_2 \dots K'_n \dots K_N\} = \{K''\} = \pm \{K'\} = \{K'_1 K'_2 \dots K'_N\}, \quad (8.5)$$

и знак "+" будем иметь в том случае, когда для получения системы K'' из системы K' необходимо будет выполнить четное число перестановок отдельных систем квантовых чисел, и знак - "-", когда требуемое число перестановок будет нечетно. Новый матричный элемент $\langle K|F|K'' \rangle$ можно теперь очень просто вычислить. Для того, чтобы присутствующее в нем слагаемое

$$\int_1 \psi_1^*(PK_1) \psi_1(PK_1) d\tau_1 \int_2 \psi_2^*(PK_2) \psi_2(PK_2) d\tau_2 \dots \\ \dots \int_i \psi_i^*(K_n) f(i) \psi_i(K'_n) d\tau_i \dots \int_N \psi_N^*(PK_N) \psi_N(PK_N) d\tau_N$$

не обратилось в нуль, перестановка P' должна быть точно такой же что и перестановка P и, кроме того, необходимо, чтобы i -ый электрон в результате ее действия получил систему квантовых чисел K'_n , которая осталась без пары. Так как P' та же, что и P , то знак каждого члена суммы по перестановкам в выражении (8.2) будет положительным, а число перестановок, которые удовлетворяют вышеприведенному требованию,

будет равно $(N - 1)!$. Таким образом, выполняя суммирование по перестановкам, для i -го члена суммы по номерам электронов получим:

$$(N-1)! \int \psi_i^*(K_n) f(i) \psi_i(K'_n) d\tau_i. \quad (8.6)$$

Такие же рассуждения можно провести для любого значения номера электрона, меняющегося от 1 до N , и получить тот же результат, так как определенный интеграл не зависит от номеров переменных, по которым происходит интегрирование. Суммирование по i , таким образом, умножает результат (8.6) на N , давая в совокупности с суммированием по P и P' множитель $N!$, который сократится с таким же множителем, стоящим в знаменателе выражения (8.2). В результате для матричного элемента $\langle K|F|K' \rangle$ окончательно получаем¹:

$$\langle K|F|K' \rangle = \pm \int \psi_i^*(K_n) f(i) \psi_i(K'_n) d\tau_i = \pm \int \psi_1^*(K_n) f(1) \psi_1(K'_n) d\tau_1. \quad (8.7)$$

Допустим теперь, что системы квантовых чисел детерминантов, стоящих в обкладках матричного элемента (8.2), вообще совпадают между собой, т. е. мы вычисляем диагональный элемент. В случае диагонального элемента перестановка P' должна равняться P , в противном случае слагаемое, соответствующее (8.3), обратится в нуль. Для матричного элемента найдем:

$$\langle K|F|K \rangle = \frac{1}{N!} \sum_i \sum_P \int \psi_i^*(PK_i) f(i) \psi_i(PK_i) d\tau_i.$$

Далее, среди перестановок P имеется $(N - 1)!$ таких, которые систему квантовых чисел K_i переставляют на место системы K_j . т.е. $PK_i = K_j$ и система K_j для любой из них оказывается аргументом волновой функции i -го электрона. Имея теперь в виду, что в качестве системы K_j может фигурировать любая из систем детерминанта $\{K\}$ и, выполняя суммирование по перестановкам, получаем:

$$\langle K|F|K \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \sum_{K_j} \int \psi_i^*(K_j) f(i) \psi_i(K_j) d\tau_i.$$

¹ В нижеследующем выражении определенный интеграл можно вычислять по переменным любого электрона, поскольку, как было отмечено выше, они все равны между собой. Для конкретности далее будем вычислять его для 1-го электрона, либо индекс электрона будем вообще опускать.

Дальнейшее суммирование по номерам электронов, с учетом одинаковости всех слагаемых этой суммы, для диагонального матричного элемента дает:

$$\langle K|F|K\rangle = \sum_{K_i=K_1}^{K_N} \int \psi_1^*(K_i) f(1) \psi_1(K_i) d\tau_1 = \sum_{K_i=K_1}^{K_N} \langle K_i|f|K_i\rangle. \quad (8.8)$$

Подводя итоги вычисления матричных элементов одно частичных операторов, полученные результаты можно сформулировать в виде следующих правил:

Матричный элемент $\langle K|F|K'\rangle$ величины $F = \sum_{i=1}^N f(i)$

1. обращается в нуль, если K' отличается от K более, чем на одну систему квантовых чисел;
2. имеет значение:

$$\langle K|F|K'\rangle = \pm \langle K_n|f|K'_n\rangle, \quad (8.9)$$

если все системы в K' совпадают с системами в K , за исключением одной $K'_n \neq K_n$; знак будет положительным или отрицательным в зависимости от четности перестановки, которая превращает нормальный порядок в K' в порядок K'' , в котором системы расположены в том же порядке, что и соответствующие системы в K ;

3. если $K'=K$, то диагональный элемент равен

$$\langle K|F|K\rangle = \sum_{K_i=K_1}^{K_N} \langle K_i|f|K_i\rangle. \quad (8.10)$$

8.2. Матричные элементы двух частичных операторов

В противоположность спин-орбитальному, электростатическое взаимодействие электронов $H_{EL} = \sum_{j>i=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$ является двух частичным оператором. Будем обозначать величины такого рода через

$$G = \sum_{j>i=1}^N g(i, j), \quad (8.11)$$

где $g(i, j)$ действует на координаты i -го и j -го электронов. Покажем, как в этом случае происходит сведение N -электронной задачи к проблеме двух электронов. Матричный элемент оператора G , соответствующий состояниям K и K' , приобретает вид:

$$\begin{aligned} \langle K|G|K' \rangle = & \frac{1}{N!} \sum_{j>i} \sum_P \sum_{P'} (-1)^{p+p'} \delta(PK_1, P'K'_1) \delta(PK_2, P'K'_2) \dots \\ & \dots \delta(PK_N, P'K'_N) \int \int \psi_1^*(PK_i) \psi_j^*(PK_j) g(i, j) \psi_i(P'K'_i) \psi_j(P'K'_j) d\tau_i d\tau_j, \end{aligned} \quad (8.12)$$

где произведение δ -функций содержит множители для всех, кроме i -го и j -го, электронов. Очевидно, для того, чтобы в этом выражении существовало несколько не обращающихся в нуль членов, система K' может отличаться от K не более, чем на две отдельные системы квантовых чисел. При этом могут представиться три случая: 1) K' отличается от K двумя системами квантовых чисел; 2) K' отличается от K одной системой квантовых чисел; 3) система K' совпадает с K .

В первом случае от детерминанта $\{K'\}$ перейдем к детерминанту $\{K''\}$, в котором $(N - 2)$ отдельные системы квантовых чисел сопоставлены с такими же системами в $\{K\}$ в нормальном порядке

$$K: K_1 K_2 \dots K_n \dots K_t \dots K_N$$

$$K'': K_1 K_2 \dots K'_n \dots K'_t \dots K_N.$$

Опять в системе K'' отдельные системы квантовых чисел не имеют нормального порядка, так что для получения правильного знака исходного матричного элемента мы должны будем вычисляемый далее матричный элемент умножать на $+1$, или на -1 , в соответствии с четностью перестановки, переводящей нормальный порядок системы K' в порядок системы K'' . Так как в выражении (8.12) мы имеем дело с двойным интегралом, то для каждой перестановки P в сумме по перестановкам имеются два типа перестановок P' , которые могут привести к не обращающимся в нуль слагаемым. В частности, перестановка P' должна быть такой, чтобы систему K'_i она переставляла, либо в систему K'_n , либо в систему K'_t , а систему K'_j переводила бы, либо в систему K'_i , либо в систему K'_n , т. е. необходимо, чтобы имели место равенства: $P'K'_i = K'_n$, или $P'K'_i = K'_t$ и $P'K'_j = K'_i$, или $P'K'_j = K'_n$. Конечно при этом, перестановка P' по отношению к остальным $(N - 2)$ отдельным системам квантовых чисел должна быть такой же, как и перестановка P . Существует $(N - 2)!$ перестановок, для которых $PK_i = K_n$ и $PK_j = K_t$. Для каждой из них мы получаем два слагаемых: во-первых, мы можем иметь перестановку P' такую, что $P'K'_i = K'_n$ и $P'K'_j = K'_t$, а для других систем такую же, как и P и

тогда перестановка P' полностью совпадает с перестановкой P и, поэтому слагаемое в сумме по перестановкам, соответствующее этому случаю, появится со знаком "+"; во-вторых, мы можем иметь перестановку P' такую, что $P'K'_i = K'_i$ и $P'K'_j = K'_n$, а для других систем такую же, как и P и тогда перестановка P' отличается от перестановки P одной парной перестановкой и, поэтому слагаемое, в сумме по перестановкам, соответствующее этому случаю, появится со знаком "-". Аналогично существует $(N-2)!$ перестановок P , для которых $PK_i = K_i$ и $PK_j = K_n$. Для каждой из них мы можем иметь $P' \equiv P$, что дает положительный член, и P' , отличающуюся от P одной парной перестановкой, что дает отрицательный член. Таким образом, суммирование по перестановкам P и P' в выражении (8.12) приводит к результату:

$$\frac{1}{N(N-1)} \sum_{j>i} \left[\begin{aligned} & \int \int \psi_i^*(K_n) \psi_j^*(K_i) g(i, j) \psi_i(K'_n) \psi_j(K'_i) d\tau_i d\tau_j - \\ & - \int \int \psi_i^*(K_n) \psi_j^*(K_i) g(i, j) \psi_i(K'_i) \psi_j(K'_n) d\tau_i d\tau_j + \\ & + \int \int \psi_i^*(K_i) \psi_j^*(K_n) g(i, j) \psi_i(K'_i) \psi_j(K'_n) d\tau_i d\tau_j - \\ & - \int \int \psi_i^*(K_i) \psi_j^*(K_n) g(i, j) \psi_i(K'_n) \psi_j(K'_i) d\tau_i d\tau_j \end{aligned} \right].$$

Допустим теперь, что оператор G является симметричным оператором по отношению к перестановке номеров электронов. Тогда, переставляя номера электронов i и j , можно увидеть, что первое и третье слагаемые оказываются равными между собой, то же самое можно сказать и про второе и четвертое слагаемые. Более того, поскольку эти двойные интегралы являются одинаковыми для любой пары электронов, то суммирование по i и j сведется просто к умножению на число членов в сумме, которое равно $N(N-1)/2$. Следовательно, окончательно для матричного элемента будем иметь:

$$\langle K | G | K' \rangle = \pm \left[\begin{aligned} & \int \int \psi_1^*(K_n) \psi_2^*(K_i) g(1, 2) \psi_1(K'_n) \psi_2(K'_i) d\tau_1 d\tau_2 - \\ & - \int \int \psi_1^*(K_n) \psi_2^*(K_i) g(1, 2) \psi_1(K'_i) \psi_2(K'_n) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \right]. \quad (8.13)$$

Знак " \pm " определяется четностью перестановки, превращающей нормальный порядок отдельных систем квантовых чисел в системе K' в порядок системы K .

Далее, если K' отличается от K только одной системой квантовых чисел, мы можем при вычислении матричного элемента $\langle K|G|K' \rangle$ произвести в системе K' перестановку нормального порядка так, чтобы поставить его в соответствие с порядком системы K , т.е. перейти к новому порядку K'' ,

$$\begin{aligned} K: & K_1 K_2 \dots K_n \dots K_N \\ K'': & K_1 K_2 \dots K'_n \dots K_N. \end{aligned}$$

Затем, продолжая вычисление с учетом всех проводимых выше рассуждений, можно показать, что в этом случае

$$\langle K|G|K' \rangle = \pm \sum_{K_t=K_1}^{K_N} \left[\int \int_{1 \ 2} \psi_1^*(K_n) \psi_2^*(K_t) g(1,2) \psi_1(K'_n) \psi_2(K_t) d\tau_1 d\tau_2 - \int \int_{1 \ 2} \psi_1^*(K_n) \psi_2^*(K_t) g(1,2) \psi_1(K_t) \psi_2(K'_n) d\tau_1 d\tau_2 \right], \quad (8.14)$$

где суммирование осуществляется по всем $(N - 1)$ системам квантовых чисел, общих для детерминантов $\{K\}$ и $\{K'\}$.

Наконец, аналогичным путем можно показать, что диагональный матричный элемент имеет вид:

$$\langle K|G|K \rangle = \sum_{K_t > K_n = K_1}^{K_N} \left[\int \int_{1 \ 2} \psi_1^*(K_n) \psi_2^*(K_t) g(1,2) \psi_1(K_n) \psi_2(K_t) d\tau_1 d\tau_2 - \int \int_{1 \ 2} \psi_1^*(K_n) \psi_2^*(K_t) g(1,2) \psi_1(K_t) \psi_2(K_n) d\tau_1 d\tau_2 \right]. \quad (8.15)$$

Интегралы, которые стоят со знаком "+", будем называть обыкновенными интегралами, а интегралы со знаком "-" будем называть обменными интегралами.

Если оператор $g(i, j)$ не зависит от спиновых переменных, как, например, в случае кулоновского взаимодействия, то суммирование по спиновым координатам, входящее в знак двойного интеграла в (8.15), может быть сразу же выполнено. Это дает множитель, равный единице, при обыкновенном интеграле и множитель $\delta(m_s^n, m_s^t)$ при обменном интеграле. Таким образом, можно сказать, что обменный интеграл существует только для электронов с одинаковыми проекциями спиновых моментов.

9. Матричные элементы кулоновского взаимодействия электронов

Теперь, руководствуясь общими правилами, мы можем вычислить матричные элементы оператора кулоновского отталкивания электронов H_{EL} . Как было показано выше, наиболее общий интеграл, с которым мы столкнемся – такой, куда входят четыре различные системы квантовых чисел. Обозначим их через K_a , K_b , K_c и K_d . Следовательно, дело сведется к вычислению интеграла

$$\langle K_a K_b | g | K_c K_d \rangle = \int \int \psi_1^*(K_a) \psi_2^*(K_b) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_1(K_c) \psi_2(K_d) d\tau_1 d\tau_2, \quad (9.1)$$

где волновые функции отдельного электрона даются формулой

$$\begin{aligned} \psi(K) &= \psi(k) \eta(m_s) = r^{-1} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi) \eta(m_s) = \\ &= r^{-1} P_{nl}(r) \Theta_l^{m_l}(\vartheta) (2\pi)^{-\frac{1}{2}} e^{im_l \varphi} \eta(m_s), \end{aligned} \quad (9.2)$$

в которой $\eta(m_s)$ – функция спина электрона, а величина $\Theta_l^{m_l}(\vartheta)$ выражается через присоединенные полиномы Лежандра $P_l^{m_l}(\cos \vartheta)$ (1.3) соотношением

$$\Theta_l^{m_l}(\vartheta) = \left[\frac{(2l+1)(l-m_l)!}{2(l+m_l)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^{m_l}(\cos \vartheta).$$

Таким образом, матричный элемент (9.1) может быть представлен в виде произведения шестикратного интеграла по пространственным координатам и двойной суммы по спиновым переменным. Сумма по спиновым переменным

$$\sum_{1,2} \eta_1^*(m_s^a) \eta_1(m_s^c) \eta_2^*(m_s^b) \eta_2(m_s^d) = \delta(m_s^a, m_s^c) \delta(m_s^b, m_s^d) \quad (9.3)$$

требует, чтобы спиновые компоненты m_s^a и m_s^c , m_s^b и m_s^d были одинаковы, в противном случае матричный элемент обращается в нуль. Для вычисления интеграла по пространственным переменным воспользуемся соотношением

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \omega}},$$

где ω – угол между радиусами-векторами \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 электронов, проведенными из начала координат. Выражение в правой части является производящей функцией для полиномов Лежандра. Соответствующее разложение имеет вид

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \omega), \quad (9.4)$$

в котором $r_{<}$ – меньшее, а $r_{>}$ – большее из чисел r_1 и r_2 . Полином Лежандра $P_k(\cos \omega)$ далее может быть разложен в ряд согласно теореме сложения сферических функций

$$P_k(\cos \omega) = \frac{4\pi}{(2k+1)} \sum_{m=-k}^k Y_{km}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{km}^*(\vartheta_2, \varphi_2). \quad (9.5)$$

Матричный элемент (9.1), не зависящий от спинов, с учетом (9.4) и (9.5) теперь может быть записан в виде

$$\begin{aligned} \langle k_a k_b | g | k_c k_d \rangle = & 4\pi e^2 \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1)^{-\frac{1}{2}} \times \\ & \times \sum_{m=-k}^k \left[\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{n^a l^a}(r_1) P_{n^b l^b}(r_2) P_{n^c l^c}(r_1) P_{n^d l^d}(r_2) dr_1 dr_2 \times \right. \\ & \times \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{l^a m_l^a}^*(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{km}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{l^c m_l^c}(\vartheta_1, \varphi_1) \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 \times \\ & \left. \times \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{l^b m_l^b}^*(\vartheta_2, \varphi_2) Y_{km}^*(\vartheta_2, \varphi_2) Y_{l^d m_l^d}(\vartheta_2, \varphi_2) \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 d\varphi_2 \right]. \end{aligned} \quad (9.6)$$

Интегралы по угловым переменным

$$\begin{aligned} & \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{l^a m_l^a}^*(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{km}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{l^c m_l^c}(\vartheta_1, \varphi_1) \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 \times \\ & \times \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{l^b m_l^b}^*(\vartheta_2, \varphi_2) Y_{km}^*(\vartheta_2, \varphi_2) Y_{l^d m_l^d}(\vartheta_2, \varphi_2) \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 d\varphi_2 \end{aligned} \quad (9.7)$$

представляют из себя матричные элементы операторов, которые преобразуются по неприводимым представлениям группы вращений в трехмерном пространстве, взятые на функциях, имеющих также определенные свойства трансформации по отношению к группе вращений. В таком случае для их вычисления можно воспользоваться теоремой Вигнера-Эккарта для группы вращений. Согласно этой теореме матричный элемент $\langle \gamma J M_J | T_q^{(k)} | \gamma' J' M_J' \rangle$ любого оператора T_q^k , который преобразуется

как q -ая строка неприводимого представления $D^{(k)}$ группы вращений¹, вычисляемый на волновых функциях $|\gamma JM_J\rangle$ и $|\gamma' J' M'_J\rangle$, которые преобразуются по M_J и M'_J -строкам неприводимых представлений $D^{(J)}$ и $D^{(J')}$ соответственно, пропорционален $3j$ -символу и может быть представлен в виде:

$$\langle \gamma JM_J | T_q^{(k)} | \gamma' J' M'_J \rangle = (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M'_J \end{pmatrix} \langle \gamma J || T^{(k)} || \gamma' J' \rangle, \quad (9.8)$$

где коэффициент пропорциональности $\langle \gamma J || T^{(k)} || \gamma' J' \rangle$ называется приведенным матричным элементом. С использованием (9.8), произведение интегралов (9.7) сведется к выражению

$$(-1)^{l^a - m_l^a + l^b - m_l^b} \begin{pmatrix} l^a & k & l^c \\ -m_l^a & m & m_l^c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l^b & k & l^d \\ -m_l^b & -m & m_l^d \end{pmatrix} (-1)^m \langle l^a || Y_k || l^c \rangle \langle l^b || Y_k || l^d \rangle, \quad (9.9)$$

в котором, необходимо далее вычислить приведенные матричные элементы сферических функций.

Для того, чтобы найти приведенный матричный элемент любого оператора, всегда следует, с одной стороны, непосредственно вычислить какой-нибудь самый простой элемент этого оператора и, с другой стороны, записать его выражение по теореме Вигнера-Эккарта. Затем из сравнения двух полученных выражений и находится приведенный элемент. В нашем случае вычислим матричный элемент от сферической функции $Y_{k0}(\vartheta, \varphi)$ с проекцией орбитального момента равной нулю на двух сферических функциях $Y_{l0}(\vartheta, \varphi)$ и $Y_{l'0}(\vartheta, \varphi)$ также с нулевыми значениями квантовых чисел m_l . Для него будем иметь:

$$\begin{aligned} & \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l0}^*(\vartheta, \varphi) Y_{k0}(\vartheta, \varphi) Y_{l'0}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \\ & = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Theta_l^0(\vartheta) \Theta_k^0(\vartheta) \Theta_{l'}^0(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \\ & = \frac{1}{2} \left[\frac{(2l+1)(2k+1)(2l'+1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \int_0^\pi P_l(\cos \vartheta) P_k(\cos \vartheta) P_{l'}(\cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta. \end{aligned} \quad (9.10)$$

¹ Такой оператор называется неприводимым тензорным оператором.

Интеграл от произведения трех полиномов Лежандра был вычислен Гаунтом [12]¹

$$\begin{aligned} & \int_0^\pi P_l(\cos \vartheta) P_k(\cos \vartheta) P_{l'}(\cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta = \\ & = \frac{2(p!)^2 (l+k-l')! (k+l'-l)! (l'+l-k)!}{(2p+1)! [(p-l)!]^2 [(p-k)!]^2 [(p-l')!]^2}, \end{aligned} \quad (9.11)$$

который показал, что отличные от нуля значения получаются только в том случае, если величины l , k и l' подчиняются условию треугольника, периметр которого $l+k+l'=2p$ является четным числом. Если правую часть этого выражения сравнить со значением $3j$ -символа с тремя аргументами равными нулю²

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} &= (-1)^p \left[\frac{(l+k-l')! (k+l'-l)! (l'+l-k)!}{(2p+1)!} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\ &\times \frac{p!}{(p-l)! (p-k)! (p-l')!}, \end{aligned} \quad (9.12)$$

то нетрудно видеть, что интегралу (9.11) можно придать более компактное выражение:

$$\int_0^\pi P_l(\cos \vartheta) P_k(\cos \vartheta) P_{l'}(\cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta = 2 \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2. \quad (9.13)$$

Подставляя его в (9.10), для матричного элемента от сферической функции $Y_{k0}(\vartheta, \varphi)$ получаем

$$\begin{aligned} & \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l0}^*(\vartheta, \varphi) Y_{k0}(\vartheta, \varphi) Y_{l'0}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \\ & = \left[\frac{(2l+1)(2k+1)(2l'+1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2. \end{aligned} \quad (9.14)$$

Вычисляя теперь этот же матричный элемент по теореме Вигнера-Эккарта в соответствии с (9.8) будем иметь

¹ Точно такое же значение было получено Дж. Рака совершенно другим способом [3]. См. также книгу Гобсона [13].

² Это значение впервые также было получено Дж. Рака [3].

$$\langle Y_{l0} | Y_{k0} | Y_{l'0} \rangle = (-1)^l \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle l \| Y_k \| l' \rangle. \quad (9.15)$$

Приравнивая выражения (9.14) и (9.15) друг другу, для приведенного матричного элемента найдем:

$$\langle l \| Y_k \| l' \rangle = (-1)^l \left[\frac{(2l+1)(2k+1)(2l'+1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (9.16)$$

Вводя далее для радиального интеграла в (9.6) обозначение

$$R^k(n^a l^a n^b l^b, n^c l^c n^d l^d) = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} P_{n^a l^a}(r_1) P_{n^b l^b}(r_2) P_{n^c l^c}(r_1) P_{n^d l^d}(r_2) dr_1 dr_2, \quad (9.17)$$

для двух электронного матричного элемента кулоновского взаимодействия (9.1) с использованием (9.3), (9.6), (9.8), (9.9) и (9.16) окончательно будем иметь¹:

$$\begin{aligned} \langle ab | g | cd \rangle &= \delta(m_s^a, m_s^c) \delta(m_s^b, m_s^d) (-1)^{m_l^a + m_l^b} \times \\ &\times \left[(2l^a + 1)(2l^b + 1)(2l^c + 1)(2l^d + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \times \\ &\times \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \left[(-1)^m R^k(n^a l^a n^b l^b, n^c l^c n^d l^d) \times \right. \\ &\times \begin{pmatrix} l^a & k & l^c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l^b & k & l^d \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l^a & k & l^c \\ -m_l^a & m & m_l^c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l^b & k & l^d \\ -m_l^b & -m & m_l^d \end{pmatrix} \left. \right]. \end{aligned} \quad (9.18)$$

Наличие $3j$ -символов требует, чтобы m имело значение равное $m_l^a - m_l^c$ и, вместе с тем, равное $m_l^d - m_l^b$. Следовательно, сумма по m будет иметь только один член, отличный от нуля при $m = m_l^a - m_l^c = m_l^d - m_l^b$. Это равенство можно переписать в виде $m_l^a + m_l^b = m_l^c + m_l^d$, откуда следует, что не существует матричных элементов, соответствующих состояниям, которые отличаются значением z -компоненты $M_L = m_l^1 + m_l^2$ полного орбитального момента системы двух электронов. К этому выводу мы уже пришли раньше, пользуясь свойством коммутативности оператора полного орбитального момента L с электростатическим взаимодействием электронов H_{EL} . Величина индекса суммирования k , с одной стороны, должна удовлетворять требованию: $k > |m| = |m_l^a - m_l^c| = |m_l^d - m_l^b|$, поскольку m есть

¹ Далее, ради простоты записи, в матричных элементах вместо систем квантовых чисел будем просто писать их индексы: a вместо K_a , b вместо K_b и т.д.

проекция момента k , и, с другой стороны, она должна быть больше чисел $|l^a - l^c|$, $|l^b - l^d|$ и меньше чисел $l^a + l^c$, $l^b + l^d$ в силу условий треугольников для $3j$ -символов. Таким образом, суммирование по k не будет простирается до бесконечности, а будет ограничено конечными значениями, а именно, в качестве нижнего предела в нем будет выступать большее из чисел $|l^a - l^c|$, $|l^b - l^d|$, а в качестве верхнего – меньшее из чисел $l^a + l^c$, $l^b + l^d$. Учитывая сказанное, выражению матричного элемента (9.18) можно придать следующий вид:

$$\begin{aligned} \langle ab|g|cd\rangle = & \delta(m_s^a, m_s^c)\delta(m_s^b, m_s^d)(-1)^{m_l^b+m_l^c} \{[l^a][l^b][l^c][l^d]\}^{\frac{1}{2}} \times \\ & \times \sum_k \left[R^k(n^a l^a n^b l^b, n^c l^c n^d l^d) \times \right. \\ & \left. \times \begin{pmatrix} l^a & k & l^c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l^b & k & l^d \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l^a & k & l^c \\ -m_l^a & m & m_l^c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l^b & k & l^d \\ -m_l^b & -m & m_l^d \end{pmatrix} \right], \end{aligned} \quad (9.19)$$

где для очень часто встречающихся в дальнейшем величин $(2l^a + 1)$, $(2l^b + 1)$...мы ввели обозначения $(2l^a + 1) = [l^a]$, $(2l^b + 1) = [l^b]$...

Это общее выражение двух электронного матричного элемента приходится использовать только в тех случаях, когда имеют дело со слетеровскими детерминантами, отличающимися двумя системами квантовых чисел. Наиболее же часто требуется вычислять диагональные по детерминантам элементы. Поэтому представляется целесообразным для встречающихся при их вычислении двух электронных элементов ввести специальные обозначения, а именно, элемент $\langle ab|g|ab\rangle$ обозначить через $J(a, b)$, а элемент $\langle ab|g|ba\rangle$ обозначить через $K(a, b)$. Общая формула (9.19) в этих случаях упрощается и мы получаем для них следующие выражения:

$$\begin{aligned} J(a, b) = & \langle ab|g|ab\rangle = (-1)^{m_l^a+m_l^b} [l^a][l^b] \times \\ & \times \sum_{k(\text{четно})} F^k(n^a l^a, n^b l^b) \begin{pmatrix} l^a & k & l^a \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l^b & k & l^b \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l^a & k & l^a \\ -m_l^a & 0 & m_l^a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l^b & k & l^b \\ -m_l^b & 0 & m_l^b \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (9.20)$$

$$\begin{aligned} K(a, b) = & \langle ab|g|ba\rangle = \delta(m_s^a, m_s^b) [l^a][l^b] \times \\ & \times \sum_k G^k(n^a l^a, n^b l^b) \begin{pmatrix} l^a & k & l^b \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} l^a & k & l^b \\ -m_l^a & m & m_l^b \end{pmatrix}^2. \end{aligned} \quad (9.21)$$

Индекс суммирования k в выражении (9.20) может принимать только четные значения вследствие того, что неравенство нулю $3j$ -символов с тремя аргументами равными нулю требует четности сумм $2l^a + k$ и $2l^b + k$. Однако, в выражении (9.21) индекс k может быть, как четным, так и нечетным, поскольку четной обязана быть сумма $l^a + l^b + k$. Вместе с тем, четность этой суммы позволяет в выражении (9.21) опустить фазовый множитель $(-1)^{l^a + l^b + k}$. Радиальные интегралы $F^k(n^a l^a, n^b l^b)$ и $G^k(n^a l^a, n^b l^b)$ представляют собой частные выражения радиального интеграла $R^k(n^a l^a n^b l^b, n^c l^c n^d l^d)$ (9.17) и имеют вид:

$$F^k(n^a l^a, n^b l^b) = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{n^a l^a}^2(r_1) P_{n^b l^b}^2(r_2) dr_1 dr_2, \quad (9.22)$$

$$G^k(n^a l^a, n^b l^b) = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{n^a l^a}(r_1) P_{n^b l^b}(r_2) P_{n^b l^b}(r_1) P_{n^a l^a}(r_2) dr_1 dr_2. \quad (9.23)$$

К этим же двум типам интегралов сводятся все вычисления матричных элементов в пределах состояний одной и той же конфигурации. Если к тому же конфигурация на незаполненных оболочках содержит только эквивалентные электроны, то различие между этими интегралами пропадает и интегралы $F^k(nl, nl)$ и $G^k(nl, nl)$, соответствующие одному и тому же k , становятся равными между собой.

При вычислениях величин (9.20) и (9.21) в силу того, что входящие в них $3j$ -символы меньше единицы, радиальные интегралы F^k и G^k всегда появляются с дробными коэффициентами. Для того, чтобы этой дробности коэффициентов избежать, часто в окончательных выражениях вместо интегралов F^k и G^k с верхними индексами используют радиальные интегралы F_k и G_k с нижними индексами, связанные с интегралами F^k и G^k соотношениями:

$$F_k = F^k / D_k, \quad G_k = G^k / D_k, \quad (9.24)$$

величины D_k в которых зависят от орбитальных моментов электронов и, например, для p , d и f -электронов они соответственно равны: $D_0 = 1, D_2 = 25$; $D_0 = 1, D_2 = 49, D_4 = 441$; $D_0 = 1, D_2 = 225, D_4 = 1089, D_6 = 184041/25$.

Весь диагональный по слетеровскому детерминанту матричный элемент кулоновского взаимодействия электронов в соответствии с (9.1) и с учетом (9.20) и (9.21) может быть записан в виде:

$$\langle K | G | K \rangle = \sum_{b>a} [J(a, b) - K(a, b)]. \quad (9.25)$$

В случае конфигурации только двух электронов он имеет, следовательно, вид:

$$\langle K|G|K\rangle = J(a,b) - K(a,b). \quad (9.26)$$

Величина $J(a,b)$ имеет простой физический смысл. Ее можно представить в виде интеграла:

$$J(a,b) = e^2 \int_1 \int_2 \frac{|\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2,$$

который представляет из себя кулоновское взаимодействие двух зарядов, распределенных с плотностями $\rho_a = e|\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2$ и $\rho_b = e|\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2$. Ее можно также мыслить в виде потенциальной энергии плотности $\rho_a(\mathbf{r}_1)$ в поле $u_b(\mathbf{r}_1)$, созданном плотностью $\rho_b(\mathbf{r}_2)$,

$$J(a,b) = \int_1 \rho_a(\mathbf{r}_1) u_b(\mathbf{r}_1) d\tau_1, \quad u_b(\mathbf{r}_1) = \int_2 \frac{\rho_b(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_2, \quad (9.27)$$

или, наоборот, в виде энергии плотности $\rho_b(\mathbf{r}_2)$ в поле $u_a(\mathbf{r}_2)$, созданном плотностью $\rho_a(\mathbf{r}_1)$. Поэтому интеграл $J(a,b)$ называют кулоновским интегралом.

Величина

$$K(a,b) = \delta(m_s^a, m_s^b) e^2 \int_1 \int_2 \frac{\psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (9.28)$$

не допускает классической интерпретации и обменным взаимодействием ее называют потому, что ее появление связано с наличием в разложении детерминанта второго порядка второго слагаемого, в котором координаты электронов переставлены местами. Наличие двух членов в выражении для энергии электростатического взаимодействия электронов, “чисто кулоновского” и обменного, связано с тем, что описание атома уравнением Шредингера (1.4) не является строгим, поскольку оно не содержит спинов электронов. Наличие спинов учитывается лишь косвенным образом. Накладывая требование антисимметричности на полную волновую функцию системы электронов, мы выделяем для каждого значения спина S только часть состояний, допускаемых уравнением Шредингера. Так значению спина $S = 1$ соответствует антисимметричная координатная волновая функция $|LM_L\rangle^a$, а $S = 0$ – симметричная $|LM_L\rangle^c$. В состояниях $|LM_L\rangle^a$ и $|LM_L\rangle^c$ электроны в среднем находятся на разных расстояниях

друг от друга. С этим обстоятельством и связана зависимость электростатического взаимодействия от спина, определяемая обменной частью электростатического взаимодействия и имеющая, таким образом, чисто квантовый характер. Эту зависимость обменного члена от спина можно представить в явном виде, если символ Кронекера в (9.28) записать в дираковской форме: $[1 + 4(\mathbf{s}_1 \mathbf{s}_2)]/2$. Беря от этого оператора матричный элемент на произведении спиновых функций электронов

$$\langle s^a m_s^a s^b m_s^b | \frac{1 + 4(\mathbf{s}_1 \mathbf{s}_2)}{2} | s^a m_s^a s^b m_s^b \rangle = \frac{1}{2} + 2m_s^a m_s^b = \begin{cases} 1 & \text{при } m_s^a = m_s^b \\ 0 & \text{при } m_s^a \neq m_s^b \end{cases}$$

убеждаемся, что он эквивалентен дельта символу $\delta(m_s^a, m_s^b)$. Таким образом, обменный член (9.28) может быть записан в виде:

$$K(a, b) = \left[\frac{1 + 4(\mathbf{s}_1 \mathbf{s}_2)}{2} \right] e^2 \int_1 \int_2 \frac{\psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2. \quad (9.29)$$

Благодаря такому его представлению, обменное взаимодействие можно рассматривать как взаимодействие спиновых моментов \mathbf{s}_1 и \mathbf{s}_2 , однако, следует всегда иметь в виду, что величина взаимодействия определяется электростатическим взаимодействием электронов.

Остановимся еще на физическом смысле слагаемых суммы по k в (9.19). Для этого обратим вначале внимание на детали характера плотности, созданной электроном

$$\rho(\mathbf{r}) = R_{nl}^2(r) |Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi)|^2.$$

Если представить квадрат сферической функции в явном виде, то наибольшим окажется постоянный член, не зависящий от углов ϑ и φ . Поэтому из плотности ρ можно выделить сферически-симметричную плотность ρ^c , а остальные члены дадут не симметричную часть плотности ρ^a . В соответствии с этим, потенциал вида (9.27), создаваемый плотностью ρ , распадается на симметричную и не симметричную части u^c и u^a . Не симметричная часть поля u^a значительно меньше симметричной, что и оправдывает приближение центрального поля. Выражение

$$\frac{e^2}{r_{12}} = e^2 \sum_{k=0}^{\infty} \left[\frac{4\pi}{(2k+1)} \right] \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \sum_{m=-k}^k Y_{km}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{km}^*(\vartheta_2, \varphi_2)$$

для электростатического взаимодействия электронов получено, по существу, разложением электростатического потенциала по мультипольным моментам. Член с радиальным интегралом F^0 тогда представляет собой

взаимодействие заряд-заряд, член с F^2 – взаимодействие квадруполь-квадруполь и т.д.

10. Конфигурация трех эквивалентных электронов

В качестве примера на применение всех изложенных выше методов рассмотрим атомы, которые на незаполненной оболочке имеют три d -электрона. Реально такая ситуация имеет место у ионов элементов переходных групп, например Ti II, V III, Cr IV, Zr II, Mo IV. Pd IV и т. д. Начнем с вычисления матричных элементов электростатического взаимодействия электронов. Если матрицу оператора H_{EL} представлять в $SLM_S M_L$ -схеме, то она, как было показано ранее, будет иметь квазидиагональный вид: для тех термов, которые в конфигурации встречаются по одному разу, она строго диагональна и значение элементов не зависит от величины проекций M_S и M_L , а недиагональные элементы появляются лишь тогда, когда встречаются одинаковые термы. Конфигурация d^3 имеет следующие восемь термов: $^4P F$ $^2P D F G H$, терм 2D встречается два раза.

Вследствие того, что волновые функции $|SLM_S M_L\rangle$ являются линейными комбинациями слетеровских детерминантов, вычисление матричных элементов на них является довольно утомительной процедурой, однако она может быть значительно облегчена, если воспользоваться методом диагональных сумм, предложенным Слетером [6].

10.1. Метод диагональных сумм

Суть этого метода заключается в использовании свойства инвариантности следа матрицы при унитарном преобразовании, осуществляющем переход от $SLM_S M_L$ -схемы к слетеровским детерминантам, т.е. к схеме одноэлектронных состояний $sm_s lm_l$. В силу унитарности, имеем:

$$\begin{aligned} \sum_{m_s, m_l} \langle m_s^1 m_l^1 m_s^2 m_l^2 \dots m_s^N m_l^N | H_{EL} | m_s^1 m_l^1 m_s^2 m_l^2 \dots m_s^N m_l^N \rangle = \\ = \sum_{\gamma, S, L, M_S, M_L} \langle \gamma S L M_S M_L | H_{EL} | \gamma S L M_S M_L \rangle = \\ = \sum_{\gamma, S, L} (2S+1)(2L+1) E(\gamma S L). \end{aligned} \quad (10.1)$$

Последнее равенство имеет место вследствие квазидиагональности матрицы в $SLM_S M_L$ -схеме. Следует, однако, иметь в виду, что величины $E(\gamma S L)$ будут

энергиями термов, если терм входит в конфигурацию один раз. В случае же повторяющихся термов они будут лишь диагональными элементами матрицы оператора H_{EL} в $SLM_S M_L$ -схеме. Так как матричные элементы в правых частях равенства (10.1) в пределах каждого терма не зависят от проекций M_S и M_L , то все соотношение можно разбить на ряд уравнений, каждое из которых, будет охватывать состояния с одними и теми же значениями M_S и M_L :

$$\sum_{\substack{m_s, m_l, \\ \text{таких, что: } \sum m_s = M_S, \sum m_l = M_L}} \left\langle m_s^1 m_l^1 m_s^2 m_l^2 \dots m_s^N m_l^N \left| H_{EL} \right| m_s^1 m_l^1 m_s^2 m_l^2 \dots m_s^N m_l^N \right\rangle =$$

$$= \sum_{\substack{\gamma, \\ S, L, \text{ таких, что: } S \geq |M_S|, L \geq |M_L|}} E(\gamma SL), \quad (10.2)$$

где в сумму слева войдут только такие детерминанты, наборы квантовых чисел m_s и m_l , которых удовлетворяют условиям: $\sum m_s = M_S$ и $\sum m_l = M_L$, а в сумму справа дадут вклад только те термы, которые обладают состоянием $|M_S M_L\rangle$, и такими термами будут термы, имеющие значения: $S \geq |M_S|$ и $L \geq |M_L|$. Эти уравнения, взятые для различных значений M_S и M_L , дают нам ряд линейных соотношений между суммами энергий различных термов и суммами диагональных матричных элементов электростатического взаимодействия электронов, вычисленных на слетеровских детерминантах. Из таких соотношений мы сразу, вычислив несколько диагональных элементов, найдем энергии термов, избежав тем самым их непосредственного вычисления на довольно сложных функциях $|\gamma SLM_S M_L\rangle$, являющихся линейными комбинациями слетеровских детерминантов. Однако, в случае наличия нескольких термов одинакового типа, эти соотношения позволят найти только сумму диагональных элементов матрицы энергии, т.е. сумму энергий одноименных термов. Для получения отдельно диагональных и недиагональных по дополнительному квантовому числу γ элементов необходимо будет провести вычисления непосредственно на состояниях $|\gamma SLM_S M_L\rangle$.

В нашем частном случае конфигурации d^3 вычисление энергий термов удобно начинать с соотношения, имеющего место для максимальных величин $M_S = 3/2$ и $M_L = 3$. Это состояние может быть реализовано только на

одном слетеровском детерминанте $\left\{ \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\}$ и принадлежит только одному

нормальному терму 4F . Уравнение (10.2), соответствующее этому состоянию, имеет вид:

$$\left\langle \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle = E({}^4F). \quad (10.3)$$

Из него сразу определяем энергию нормального терма. В качестве следующего состояния для составления уравнения (10.2) возьмем состояние с $M_S = 3/2$ и $M_L = 1$, поскольку состояние $M_S = 3/2$, $M_L = 2$ также принадлежит только нормальному терму и ничего нового не дает. Имеем в этом случае два детерминанта $\left\{ \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 0 & -1 \end{smallmatrix} \right\}$ и $\left\{ \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 1 & -2 \end{smallmatrix} \right\}$, и, так как такое состояние, кроме нормального терма, также принадлежит квартетному терму 4P , получаем соотношение:

$$\left\langle \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 0 & -1 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 0 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 1 & -2 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 1 & -2 \end{smallmatrix} \right\rangle = E({}^4F) + E({}^4P), \quad (10.4)$$

из которого найдем энергию терма 4P , так как энергия терма 4F уже известна из (10.3). Для нахождения энергий дублетных термов удобно начать с использования состояния $|1/2, 5\rangle$, которым обладает только один терм 2H и которое реализуется только на одном детерминанте $\left\{ \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & 1 \end{smallmatrix} \right\}$. Имеем уравнение:

$$\left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & 1 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & 1 \end{smallmatrix} \right\rangle = E({}^2H). \quad (10.5)$$

Далее состояние $|1/2, 4\rangle$ реализуется на двух детерминантах $\left\{ \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & 0 \end{smallmatrix} \right\}$ и $\left\{ \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 1 & 1 \end{smallmatrix} \right\}$

и принадлежит двум термам: 2H и 2G , поэтому находим

$$\left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & 0 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 1 & 1 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 1 & 1 \end{smallmatrix} \right\rangle = E({}^2H) + E({}^2G). \quad (10.6)$$

Состояние $|1/2, 3\rangle$ имеется у четырех термов: 2H , 2G , 2F и 4F и комбинируется из четырех слетеровских детерминантов $\left\{ \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\}$, $\left\{ \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\}$, $\left\{ \begin{smallmatrix} - & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\}$ и $\left\{ \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & -1 \end{smallmatrix} \right\}$. Таким образом, получаем уравнение:

$$\begin{aligned} & \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} - & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} - & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & -1 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle = \\ & + E(^2H) + E(^2G) + E(^2F) + E(^4F). \end{aligned} \quad (10.7)$$

Следующее уравнение для состояния $|1/2, 2\rangle$, соответствующее шести детерминантам и шести термам, в число которых входят и два одноименных $\gamma_1^2 D$ и $\gamma_2^2 D$, будет иметь вид:

$$\begin{aligned} & \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 0 & 0 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 0 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 1 & -1 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 1 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 1 & -1 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 1 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle + \\ & + \left\langle \begin{smallmatrix} - & + & + \\ 2 & 1 & -1 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} - & + & + \\ 2 & 1 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 1 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 1 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & -2 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & -2 \end{smallmatrix} \right\rangle = \\ & = E(^2H) + E(^2G) + E(^2F) + E(^4F) + E(\gamma_1^2 D) + E(\gamma_2^2 D). \end{aligned} \quad (10.8)$$

Из него для термов 2D мы сможем определить только сумму диагональных элементов оператора H_{EL} а нахождение их энергий потребует дополнительных вычислений. И, наконец, еще одно уравнение, которое позволит определить энергию терма 2P , мы сможем получить, используя состояние с $M_S = 1/2$ и $M_L = 1$, принадлежащее всем восьми термам конфигурации d^3 . Это уравнение таково:

$$\begin{aligned} & \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 1 & -2 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 1 & -2 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 1 & -2 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 1 & -2 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} - & + & + \\ 2 & 1 & -2 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} - & + & + \\ 2 & 1 & -2 \end{smallmatrix} \right\rangle + \\ & + \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 0 & -1 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 0 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 0 & -1 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 0 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} - & + & + \\ 2 & 0 & -1 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} - & + & + \\ 2 & 0 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle + \\ & + \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 1 & 0 & 0 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 1 & 0 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 1 & 1 & -1 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 1 & 1 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle = \\ & = E(^2H) + E(^2G) + E(^2F) + E(\gamma_1^2 D) + E(\gamma_2^2 D) + E(^2P) + E(^4F) + E(^4P). \end{aligned} \quad (10.9)$$

Вследствие того, что число состояний с различными значениями M_S и M_L всегда превышает число имеющихся термов, мы можем составить всегда больше уравнений, чем необходимо для определения энергий всех термов. Дополнительные уравнения могут быть использованы для проверки правильности вычислений. Составленные уравнения легко позволяют получить выражения энергий термов через диагональные матричные элементы оператора электростатического взаимодействия электронов. Действительно, решая систему всех выше записанных уравнений (10.3) – (10.9), получаем:

$$\begin{aligned}
E(^4F) &= \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle, \quad E(^4P) = \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 0 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 1 & -2 \end{smallmatrix} \right\rangle - \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle, \\
E(^2H) &= \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & 1 \end{smallmatrix} \right\rangle, \quad E(^2G) = \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 1 & 1 \end{smallmatrix} \right\rangle - \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & 1 \end{smallmatrix} \right\rangle, \\
E(^2F) &= \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} - & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle - \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle - \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 1 & 1 \end{smallmatrix} \right\rangle - \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle, \\
E(\gamma_1^2 D) + E(\gamma_2^2 D) &= \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 0 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 1 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 1 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} - & + & + \\ 2 & 1 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 1 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & -2 \end{smallmatrix} \right\rangle \\
&\quad - \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle - \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle - \left\langle \begin{smallmatrix} - & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle - \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle, \\
E(^2P) &= \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 1 & -2 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 1 & -2 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} - & + & + \\ 2 & 1 & -2 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 0 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 0 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} - & + & + \\ 2 & 0 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle + \\
&\quad + \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 1 & 0 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 1 & 1 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle - \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 0 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle - \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & - \\ 2 & 1 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle - \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 1 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle - \left\langle \begin{smallmatrix} - & + & + \\ 2 & 1 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle \\
&\quad - \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 1 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle - \left\langle \begin{smallmatrix} + & - & + \\ 2 & 2 & -2 \end{smallmatrix} \right\rangle - \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 0 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle - \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 1 & -2 \end{smallmatrix} \right\rangle.
\end{aligned}$$

Здесь, ради сокращения выражений энергий термов, диагональные матричные элементы $\langle K_1 K_2 K_3 | H_{\text{EL}} | K_1 K_2 K_3 \rangle$ обозначаются просто величинами $\langle K_1 K_2 K_3 \rangle$.

Следует обратить внимание на то, что у реального атома, который имеет три эквивалентных электрона на незаполненной оболочке, имеются и другие электроны, располагающиеся в заполненных оболочках. Например, у иона Cr IV на внутренних оболочках $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$ находятся 18 электронов. Однако, при нахождении энергий термов мы учитываем взаимодействие между собой только электронов незаполненной оболочки. Чтобы понять, почему так можно поступать, обратим внимание на то, что распространяющуюся на все системы квантовых чисел сумму в выражении диагональных матричных элементов (9.25)

$$\langle K | H_{\text{EL}} | K \rangle = \sum_{b>a} [J(a, b) - K(a, b)] \quad (10.10)$$

можно разбить на три части: 1) пары квантовых чисел всех электронов заполненных оболочек; 2) пары квантовых чисел электронов не заполненной оболочки с электронами заполненных оболочек; 3) пары квантовых чисел электронов только незаполненной оболочки. Первые две части дают величину постоянную для всех диагональных матричных

элементов, поскольку энергия взаимодействия всех электронов в заполненных оболочках между собой и всех электронов заполненных оболочек с электронами незаполненной оболочки будут определяться только видом конфигурации¹. Третья часть дает структуру конфигурации, не зависящую от ее точной локализации на шкале энергии. Если постоянный вклад двух первых частей суммы мы обозначим через E_0 , то каждый диагональный элемент (10.10) можно будет записать в виде

$$\langle K | H_{\text{EL}} | K \rangle = E_0 + \sum_{b>a}^* [J(a,b) - K(a,b)],$$

где знак суммы со звездочкой означает, что суммирование в ней распространяется только на системы квантовых чисел электронов, находящихся на незаполненной оболочке. Таким образом, при вычислении энергий термов в рамках одно конфигурационного приближения мы можем постоянный сдвиг E_0 не учитывать и принимать во внимание пары квантовых чисел электронов только незаполненной оболочки.

Используя далее формулы диагональных матричных элементов (9.25), выраженных через двух электронные элементы, мы можем довести вычисления энергий термов до конца и представить их в виде комбинаций радиальных интегралов F_k . Найдем для примера энергии некоторых термов. В частности, для нормального терма 4F , в соответствии с (10.3), будем иметь

$$E({}^4F) = \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \middle| H_{\text{EL}} \middle| \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle = J(\begin{smallmatrix} + & + \\ 2, & 1 \end{smallmatrix}) - K(\begin{smallmatrix} + & + \\ 2, & 1 \end{smallmatrix}) + J(\begin{smallmatrix} + & + \\ 2, & 0 \end{smallmatrix}) - K(\begin{smallmatrix} + & + \\ 2, & 0 \end{smallmatrix}) + J(\begin{smallmatrix} + & + \\ 1, & 0 \end{smallmatrix}) - K(\begin{smallmatrix} + & + \\ 1, & 0 \end{smallmatrix}).$$

Вычисляя двух электронные элементы $J(a,b)$ и $K(a,b)$ по формулам (9.20) и (9.21) с использованием таблиц $3j$ -символов и учитывая, что для эквивалентных электронов радиальные интегралы $G_k(3d,3d)$ становятся равными интегралам $F_k(3d,3d)$, окончательно будем иметь:

$$E({}^4F) = (F_0 - 2F_2 - 4F_4) - (6F_2 + 5F_4) + (F_0 - 4F_2 + 6F_4) - (4F_2 + 15F_4) + \\ (F_0 + 2F_2 - 24F_4) - (F_2 + 30F_4) = 3F_0 - 15F_2 - 72F_4.$$

Аналогичным образом для энергии второго квартетного терма 4P получаем

$$E({}^4P) = \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 0 & -1 \end{smallmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 1 & -2 \end{smallmatrix} \right\rangle - \left\langle \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\rangle =$$

¹ Для первой части суммы это утверждение не вызывает сомнений, доказательство его справедливости для второй части суммы будет проведено позже во второй части пособия.

$$\begin{aligned}
&= J(2,0) - K(2,0) + J(2,-1) - K(2,-1) + J(0,-1) - K(0,-1) + J(2,1) - K(2,1) + \\
&\quad + J(2,-2) - K(2,-2) + J(1,-2) - K(1,-2) - (3F_0 - 15F_2 - 72F_4) = \\
&= (F_0 - 4F_2 + 6F_4) - (4F_2 + 15F_4) + (F_0 - 2F_2 - 4F_4) - (35F_4) + (F_0 + 2F_2 - 24F_4) - \\
&\quad - (F_2 + 30F_4) + (F_0 - 2F_2 - 4F_4) - (6F_2 + 5F_4) + (F_0 + 4F_2 + F_4) - (70F_4) \\
&\quad + (F_0 - 2F_2 - 4F_4) - (35F_4) - (3F_0 - 15F_2 - 72F_4) = 3F_0 - 147F_4.
\end{aligned}$$

Для всех остальных термов найдем:

$$E(^2H) = 3F_0 - 15F_2 - 72F_4, \quad E(^2G) = 3F_0 - 11F_2 + 13F_4,$$

$$E(^2F) = 3F_0 + 9F_2 - 87F_4, \quad E(^2P) = 3F_0 - 6F_2 - 12F_4$$

$$E(\gamma_1 ^2D) + E(\gamma_2 ^2D) = 6F_0 + 10F_2 + 6F_4.$$

Для определения энергий одноименных термов 2D возьмем в качестве исходных состояния $|\gamma_1 ^2D1/2,2\rangle$ и $|\gamma_2 ^2D1/2,2\rangle$, полученные нами ранее (7.7) и (7.8) в виде линейных комбинаций слетеровских детерминантов. Вычисляя на них диагональные и недиагональный матричные элементы:

$$\left\langle \gamma_1 ^2D \frac{1}{2}, 2 \left| H_{\text{EL}} \right| \gamma_1 ^2D \frac{1}{2}, 2 \right\rangle = 3F_0 + 7F_2 + 63F_4,$$

$$\left\langle \gamma_2 ^2D \frac{1}{2}, 2 \left| H_{\text{EL}} \right| \gamma_2 ^2D \frac{1}{2}, 2 \right\rangle = 3F_0 + 3F_2 - 57F_4,$$

$$\left\langle \gamma_1 ^2D \frac{1}{2}, 2 \left| H_{\text{EL}} \right| \gamma_2 ^2D \frac{1}{2}, 2 \right\rangle = 3\sqrt{21}(F_2 - 5F_4)$$

и диагонализовав матрицу 2-го порядка, для энергий повторяющихся термов найдем:

$$E(\pm ^2D) = 3F_0 + 5F_2 + 3F_4 \pm \sqrt{193F_2^2 - 1650F_2F_4 + 8325F_4^2}.$$

Разумеется, вместе с энергиями мы можем получить и волновые функции этих термов $|\pm ^2D1/2,2\rangle$ и $|\pm ^2D1/2,2\rangle$, которые будут однозначными комбинациями исходных базисных состояний $|\gamma_1 ^2D1/2,2\rangle$ и $|\gamma_2 ^2D1/2,2\rangle$ с коэффициентами, зависящими от радиальных интегралов F_k .

Обратим внимание на тот факт, что радиальный интеграл F_0 входит в энергии всех термов с одним и тем же коэффициентом, равным 3, обеспечивая один и тот же сдвиг энергий всех термов на величину $3F_0$. Отсюда следует, что в рамках одно конфигурационного приближения это

слагаемое точно так же, как и обсуждавшийся выше постоянный сдвиг E_0 , в выражениях энергий термов можно опустить.

10.2. Эквивалентность дырок и электронов

Полученные для конфигурации d^3 результаты можно сейчас распространить и на случай конфигурации d^7 , дополняющей конфигурацию d^3 до заполненной оболочки, если доказать следующую теорему: расстояния между термами в конфигурации, в которой недостает $N < 4l + 2$ электронов до заполненной оболочки l^{4l+2} , и в конфигурации, содержащей N электронов, одинаковы. Ранее мы уже убеждались в том, что конфигурации, взаимно дополняющие друг друга до заполненной оболочки, имеют одни и те же термы. Рассмотрим теперь расстояния между термами, которые, как и сами энергии, определяются диагональными по слетеровским детерминантам матричными элементами кулоновского взаимодействия электронов. Любой такой элемент $\langle K | H_{\text{EL}} | K \rangle$ для конфигурации l^{4l+2-N} можно записать в виде:

$$\langle K | H_{\text{EL}} | K \rangle = \frac{1}{2} \left(\sum_{a,b} \begin{array}{c} \text{Состояния} \\ \text{электронов} \\ \text{заполненной} \\ \text{оболочки } l^{4l+2} \end{array} - \sum_a \begin{array}{c} \text{Состояния} \\ N \text{ дырок} \end{array} \sum_b \begin{array}{c} \text{Состояния} \\ \text{электронов} \\ \text{заполненной} \\ \text{оболочки } l^{4l+2} \end{array} - \sum_a \begin{array}{c} \text{Состояния} \\ \text{электронов} \\ \text{заполненной} \\ \text{оболочки } l^{4l+2} \end{array} \sum_b \begin{array}{c} \text{Состояния} \\ N \text{ дырок} \end{array} + \sum_{a,b} \begin{array}{c} \text{Состояния} \\ N \text{ дырок} \end{array} \right) [J(a,b) - K(a,b)]$$

Первые три суммы этого выражения можно отбросить, так как они дают результат, не зависящий от проекций спиновых и орбитальных моментов и приводят лишь к общему сдвигу всех энергий. Оставшаяся последняя сумма дает вклад диагональных элементов в величину расстояния между термами $(4l+2-N)$ электронов такой же, как и вклад N электронов.

Действительно, в последней сумме состояния N дырок, с точностью до замены знаков всех квантовых чисел m_s и m_l , являются такими же, как и состояния N электронов. Это связано с тем, что выписывание квантовых чисел соответствующих занятых состояний $(4l+2-N)$ электронов эквивалентно выписыванию квантовых чисел всех занятых состояний N дырок, которые отличаются от занятых состояний N электронов знаками квантовых чисел m_s и m_l . Например, когда мы записываем слетеровский детерминант, соответствующий максимальным значениям квантовых чисел M_S и M_L нормального терма конфигурации d^7 , то в нем присутствуют следующие состояния семи электронов

$$\left| d^7 {}^4F \frac{3}{2}, 3 \right\rangle = \left\{ \begin{smallmatrix} + & - & + & - & + & + \\ 2 & 2 & 1 & 1 & 0 & -1 \end{smallmatrix} -2 \right\}.$$

Те состояния, которые остаются при этом не занятыми $\left\{ \begin{smallmatrix} - & - & - \\ 0 & -1 & -2 \end{smallmatrix} \right\}$, с точностью до замены знаков квантовых чисел m_s и m_l , дают соответствующее состояние с максимальными значениями квантовых чисел M_S и M_L нормального терма конфигурации d^3

$$\left| d^3 {}^4F \frac{3}{2}, 3 \right\rangle = \left\{ \begin{smallmatrix} + & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{smallmatrix} \right\}.$$

Таким образом, мы можем уточнить понятие дырки, сказав, что дырка есть частица с противоположным зарядом и с противоположными по знакам квантовыми числами m_s и m_l по отношению к электрону. Из выражений (9.20) и (9.21) видно, что изменение знаков квантовых чисел m_s и m_l , вследствие свойств $3j$ -символов, не меняет значений матричных элементов кулоновского взаимодействия. Те же аргументы приведут нас к выводу о том, что вклад N дырок и N электронов и в недиагональные матричные элементы также является одинаковым. Следовательно, выше сформулированная теорема об одинаковости расстояний между термами взаимодействующих конфигураций действительно имеет место. Таким образом, структура термов у конфигураций N и $4l+2-N$ эквивалентных электронов одна и та же, с точностью до общего сдвига, обусловленного взаимодействием электронов заполненной оболочки.

10.3. Матричные элементы спин-орбитального взаимодействия

Как было показано в разделе 5, матрицу спин-орбитального взаимодействия проще всего вычислять в $SLJM_J$ -схеме, так как тогда она, вследствие коммутативности гамильтониана спин-орбитального взаимодействия с оператором полного момента, является квазидиагональной. Отличны от нуля только те элементы, которые диагональны по J и в пределах каждой компоненты мультиплета элементы не зависят от проекции M_J . Следовательно, для составления всей матрицы нам достаточно вычислить по одному матричному элементу для каждого значения J на функции с максимальным значением M_J . Метод диагональных сумм здесь существенно не облегчает дела, поскольку он позволяет энергию спин-орбитального взаимодействия компонент мультиплета выразить через матричные элементы, диагональные по проекциям M_S и M_L , вычисление

которых само по себе представляет значительные трудности, так как состояния $|SLM_S M_L\rangle$ являются сложными комбинациями слетеровских детерминантов. К этому следует добавить, что, вследствие большого числа компонент мультиплетов с одинаковыми значениями J^1 , в большинстве случаев мы получим только суммы соответствующих диагональных элементов, вычисление которых по отдельности придется производить все же на конкретных волновых функциях $|SLJM_J\rangle$, выраженных через слетеровские детерминанты.

Спин-орбитальное взаимодействие является одно частичным оператором, поэтому недиагональные по слетеровскому детерминанту матричные элементы согласно (8.9) будут иметь вид:

$$\langle K | H_{so} | K' \rangle = \pm \zeta_{n^a l^a} \langle a | (\mathbf{s} \mathbf{l}) | a' \rangle. \quad (10.11)$$

Диагональный элемент имеет значение:

$$\langle K | H_{so} | K \rangle = \sum_a \zeta_{n^a l^a} \langle a | (\mathbf{s} \mathbf{l}) | a \rangle = \sum_a \zeta_{n^a l^a} m_s^a m_l^a, \quad (10.12)$$

где

$$\zeta_{n^a l^a} = \int_0^\infty \xi(r) P_{n^a l^a}^2(r) dr = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \int_0^\infty \frac{1}{r} \frac{dU(r)}{dr} P_{n^a l^a}^2(r) dr \quad (10.13)$$

так называемый “одно электронный параметр спин-орбитального взаимодействия”. При записи этих выражений сделано допущение, что потенциал центрального поля одинаков для всех электронов оболочки. Суммирование в (10.12), очевидно, проводится по системам квантовых чисел только незаполненной оболочки, так как вклады электронов заполненных оболочек компенсируются между собой.

В качестве примера вычислим матричный элемент спин-орбитального взаимодействия, связывающий состояния $|^4F_{9/2} M_J = 9/2\rangle$ и $|^2H_{9/2} M_J = 9/2\rangle$ конфигурации d^3 . Волновая функция $|SLJM_J\rangle$ выражается через функции $|SLM_S M_L\rangle$ следующим образом:

¹ В рассматриваемом случае конфигурации d^3 уровни с J , равным $1/2$, встречаются два раза, уровни с $J=3/2$ и с $J=5/2$ встречаются по пять раз, уровни с $J=7/2$ и с $J=9/2$ встречаются по три раза и один раз встречается только компонента мультиплет с $J=11/2$.

$$\begin{aligned}
|SLJM_J\rangle &= \sum_{M_S, M_L} \langle SLM_S M_L | SLJM_J \rangle |SLM_S M_L\rangle = \\
&= (-1)^{S-L+M_J} (2J+1)^{\frac{1}{2}} \sum_{M_S, M_L} \begin{pmatrix} S & L & J \\ M_S & M_L & -M_J \end{pmatrix} |SLM_S M_L\rangle.
\end{aligned} \tag{10.14}$$

Вследствие того, что $J = 9/2$ является максимальным значением J для терма 4F и проекция $M_J = 9/2$ может быть получена одним единственным способом только при $M_S = 3/2$ и $M_L = 3$, то соответствующий коэффициент Клебша-Гордона, по-видимому, равен единице, поэтому

$$|{}^4F_{9/2} M_J = 9/2\rangle = |{}^4F M_S = 3/2 M_L = 3\rangle.$$

Что касается функции $|{}^2H_{9/2} M_J = 9/2\rangle$, так она состоит из двух слагаемых

$$|{}^2H_{9/2} M_J = 9/2\rangle = a |{}^2H 1/2, 4\rangle + b |{}^2H -1/2, 5\rangle,$$

поскольку $M_J = 9/2$ при $S = 1/2$ и $L = 5$ может быть получено только двумя способами: $M_S = 1/2$, $M_L = 4$ и $M_S = -1/2$, $M_L = 5$. Необходимые $3j$ -символы имеют следующие значения:

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 5 & \frac{9}{2} \\ \frac{1}{2} & 4 & -\frac{9}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5 & \frac{9}{2} & \frac{1}{2} \\ 4 & -\frac{9}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \left(\frac{1}{110}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 5 & \frac{9}{2} \\ -\frac{1}{2} & 5 & -\frac{9}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5 & \frac{9}{2} & \frac{1}{2} \\ 5 & -\frac{9}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = -\left(\frac{1}{11}\right)^{\frac{1}{2}},$$

поэтому

$$|{}^2H_{9/2} M_J = 9/2\rangle = \left(\frac{1}{11}\right)^{\frac{1}{2}} |{}^2H 1/2, 4\rangle - \left(\frac{10}{11}\right)^{\frac{1}{2}} |{}^2H -1/2, 5\rangle.$$

Выражая функции $|{}^4F 3/2, 3\rangle$, $|{}^2H 1/2, 4\rangle$ и $|{}^2H -1/2, 5\rangle$ через слетеровские детерминанты, находим

$$\begin{aligned}
|{}^4F_{9/2} M_J = 9/2\rangle &= \left\{ \begin{matrix} + & + & + \\ 2 & 1 & 0 \end{matrix} \right\} \\
|{}^2H_{9/2} M_J = 9/2\rangle &= \left(\frac{1}{110}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\sqrt{6} \left\{ \begin{matrix} + & - & + \\ 2 & 2 & 0 \end{matrix} \right\} - 2 \left\{ \begin{matrix} + & + & - \\ 2 & 1 & 1 \end{matrix} \right\} \right] - \left(\frac{10}{11}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} + & - & - \\ 2 & 2 & 1 \end{matrix} \right\}.
\end{aligned}$$

Следовательно, для матричного элемента будем иметь:

$$\begin{aligned}
\langle {}^2H_{9/2}, 9/2 | H_{SO} | {}^4F_{9/2}, 9/2 \rangle &= \left[\left(\frac{6}{110}\right)^{\frac{1}{2}} \left\langle \begin{matrix} - \\ 2 \end{matrix} \left| \begin{matrix} \mathbf{sl} \\ 1 \end{matrix} \right| \begin{matrix} + \\ 1 \end{matrix} \right\rangle - \left(\frac{4}{110}\right)^{\frac{1}{2}} \left\langle \begin{matrix} - \\ 1 \end{matrix} \left| \begin{matrix} \mathbf{sl} \\ 0 \end{matrix} \right| \begin{matrix} + \\ 0 \end{matrix} \right\rangle \right] \zeta_{3d} = \\
&= \left[\left(\frac{6}{110}\right)^{\frac{1}{2}} \left\langle \begin{matrix} - \\ 2 \end{matrix} \left| \frac{1}{2} s_+ l_- + \frac{1}{2} s_- l_+ + s_z l_z \right| \begin{matrix} + \\ 1 \end{matrix} \right\rangle - \left(\frac{4}{110}\right)^{\frac{1}{2}} \left\langle \begin{matrix} - \\ 1 \end{matrix} \left| \frac{1}{2} s_+ l_- + \frac{1}{2} s_- l_+ + s_z l_z \right| \begin{matrix} + \\ 0 \end{matrix} \right\rangle \right] \zeta_{3d} =
\end{aligned}$$

$$= \left[\left(\frac{6}{110} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} \sqrt{6-2} \sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{4}} - \left(\frac{4}{110} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} \sqrt{6} \sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{4}} \right] \zeta_{3d} = 0.$$

Полученный результат можно было предвидеть на основании следующих соображений. Вычисляя этот матричный элемент, мы вычисляем интегралы вида

$$\int \psi_{LM_L}^* \psi_{SM_S}^* (\mathbf{s} \mathbf{l}) \psi_{L'M'_L} \psi_{S'M'_S} d\tau,$$

где под интегралом произведение функций $\psi_{LM_L}^* \psi_{L'M'_L}$ в орбитальном пространстве преобразуется по прямому произведению $D^{(L)*} \times D^{(L')}$ представлений группы вращений. Аналогично, произведение функций $\psi_{SM_S}^* \psi_{S'M'_S}$ в спиновом пространстве преобразуется по прямому произведению $D^{(S)*} \times D^{(S')}$ представлений группы вращений. Следовательно, интеграл по спиновым переменным будет отличен от нуля только в том случае, если в прямом произведении представлений $D^{(S)*} \times D^{(S')}$ содержится представление $D^{(1)}$, по которому преобразуются компоненты вектора \mathbf{s} . Аналогично, интеграл по орбитальным переменным будет отличен от нуля только в том случае, если в прямом произведении представлений $D^{(L)*} \times D^{(L')}$ содержится представление $D^{(1)}$, по которому преобразуются компоненты вектора \mathbf{l} . Оба эти условия будут выполнены только тогда, когда $\Delta S = S - S' = 0, \pm 1$ и $\Delta L = L - L' = 0, \pm 1$. В нашем же случае $S - S' = \frac{1}{2} - \frac{3}{2} = -1$, но $L - L' = 5 - 3 = 2$, поэтому матричный элемент и оказался равным нулю. Эти правила отбора несколько облегчают работу по вычислению матричных элементов спин-орбитального взаимодействия. В частности, в матрице для $J = 9/2$ вместо шести элементов отличными от нуля останутся только пять. Из этих правил отбора также следует, что диагональные по термам элементы всегда отличны от нуля, поэтому остановимся на их вычислении более подробно. К тому же вычисление их представляет интерес в первую очередь, так как только эти элементы и будут нужны в случае приближения Рессель-Саундерса.

Когда мы вычисляем матричные элементы от непривидимого тензорного оператора по теореме Вигнера-Экарта (9.8), то конкретная природа этого оператора совершенно не важна, достаточно чтобы он обладал необходимыми свойствами преобразований. Не имеет значения также и конкретный вид волновых функций, на которых вычисляется элемент. Для каждого конкретного вида оператора и функций будет получаться свой

приведенный матричный элемент. Таким образом, если нас интересует зависимость матричных элементов от квантовых чисел, являющихся проекциями моментов на выделенную ось (таких, как M_J , M_S , M_L , m_s , m_l и т.д.)¹, то можно утверждать, что матрицы любых операторов, вычисленных на любых функциях, должны быть пропорциональны между собой, если и операторы и функции, на которых вычисляются матричные элементы, обладают соответственно одинаковыми свойствами преобразований.

Например, если мы вычисляем матричный элемент спинового момента электрона $\langle \gamma S L M_S M_L | \mathbf{s} | \gamma S L M'_S M'_L \rangle$, то мы можем утверждать, что он должен быть пропорционален матричному элементу $\langle \gamma S L M_S M_L | \mathbf{S} | \gamma S L M'_S M'_L \rangle$, вычисленному на тех же функциях, но от оператора полного спинового момента атома. Аналогично, элемент $\langle \gamma S L M_S M_L | \mathbf{I} | \gamma S L M'_S M'_L \rangle$ будет пропорционален элементу $\langle \gamma S L M_S M_L | \mathbf{L} | \gamma S L M'_S M'_L \rangle$. Точно так же на основании теоремы Вигнера-Эккарта матричный элемент оператора спин-орбитального взаимодействия на функциях $\gamma S L M_S M_L$ -схемы может быть представлен в виде:

$$\langle \gamma S L M_S M_L | H_{\text{so}} | \gamma S L M'_S M'_L \rangle = \langle \gamma S L M_S M_L | \sum_{i=1}^N \xi(r_i) (\mathbf{s}_i \mathbf{l}_i) | \gamma S L M'_S M'_L \rangle = \quad (10.15)$$

$$A(S, L, \zeta_{n l_i}) \langle S L M_S M_L | (\mathbf{S} \mathbf{L}) | S L M'_S M'_L \rangle,$$

где коэффициент пропорциональности $A(S, L, \zeta_{n l_i})$ зависит от терма и одного электронного параметра спин-орбитального взаимодействия. Матрицу $\langle S L M_S M_L | (\mathbf{S} \mathbf{L}) | S L M'_S M'_L \rangle$ можно диагонализировать, переходя от представления $S L M_S M_L$ к представлению $S L J M_J$ и используя соотношение

$$2(\mathbf{S} \mathbf{L}) = (\mathbf{J}^2 - \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2). \quad (10.16)$$

Пусть теперь мы имеем дело только с одной незаполненной оболочкой $n l$. Тогда:

$$\begin{aligned} & \langle \gamma S L J M_J | H_{\text{so}} | \gamma S L J M_J \rangle = \\ & = \frac{1}{2} \lambda(S, L, \zeta_{n l}) [J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)], \end{aligned} \quad (10.17)$$

¹ Такие квантовые числа часто называют магнитными, так как именно они характеризуют уровни энергии атома во внешнем магнитном поле. Далее мы также, ради краткости, будем этот термин употреблять.

где коэффициент пропорциональности $\lambda(S, L, \zeta_{nl})$, называемый константой спин-орбитального взаимодействия, можно вычислить, зная волновую функцию терма $|SLM_S M_L\rangle$ в одноэлектронном представлении $slm_s m_l$. Таким образом, можно сказать, что в пределах терма оператор спин-орбитального взаимодействия эффективно может быть представлен в виде:

$$H_{so} \Rightarrow \lambda(\mathbf{SL}). \quad (10.18)$$

Поскольку вся зависимость энергии спин-орбитального взаимодействия от величины полного момента J обусловлена множителем в квадратных скобках равенства (10.17), то, составляя разность энергий $E_J - E_{J-1}$ двух соседних компонент мультиплета в виде выражения

$$\langle JM_J | H_{so} | JM_J \rangle - \langle J-1 M'_J | H_{so} | J-1 M'_J \rangle = E_J - E_{J-1} = \Delta E_{JJ-1} = \lambda J, \quad (10.19)$$

получаем теоретическое обоснование эмпирического правила интервалов Ланде (3.11), согласно которому расстояние между уровнями с соседними J в пределах терма пропорционально большему из значений J . Вместе с тем, обнаруживаем, что эмпирическая постоянная тонкой структуры терма $A(S, L)$ является не чем иным как константой спин-орбитального взаимодействия λ .

Найдем теперь связь между константой спин-орбитального взаимодействия λ и одноэлектронным параметром спин-орбитального взаимодействия ζ . Поскольку константа спин-орбитального взаимодействия λ фигурирует в операторе (10.18), представляющем спин-орбитальное взаимодействие в пределах терма, то для ее получения можно опять воспользоваться инвариантностью следа матрицы при переходе от схемы полного и орбитального моментов атома к схеме одноэлектронных состояний. Пусть мы имеем дело только с одной заполненной оболочкой, содержащей эквивалентные электроны с квантовыми числами nl . Для диагонального элемента оператора (10.18) имеем, с одной стороны,

$$\langle SLM_S M_L | H_{so} | SLM_S M_L \rangle = \langle SLM_S M_L | \lambda(\mathbf{SL}) | SLM_S M_L \rangle = \lambda M_S M_L,$$

так как диагональные элементы отличны от нуля только у операторов S_Z и L_Z . С другой стороны, на слетеровских детерминантах получим:

$$\langle SLM_S M_L | H_{so} | SLM_S M_L \rangle = \zeta_{nl} \sum_{\text{детерминанты}} \sum_a m_s^a m_l^a.$$

Пользуясь теперь инвариантностью диагональной суммы матрицы энергии спин-орбитального взаимодействия при переходе от схемы $SLM_S M_L$ к

схеме $slm_s m_l$ и беря в ней только один блок с данными значениями M_S и M_L , находим:

$$M_S M_L \sum_{\substack{\gamma, \\ S, L, \text{ таких, что: } S \geq |M_S|, L \geq |M_L|}} \lambda(\gamma SL) = \zeta_{nl} \sum_{\substack{m_s^a, m_l^a, \\ \text{таких, что: } \sum m_s^a = M_S, \sum m_l^a = M_L}} m_s^a m_l^a, \quad (10.20)$$

где в сумму справа войдут только такие детерминанты, наборы квантовых чисел m_s и m_l , которых удовлетворяют условиям: $\sum m_s = M_S$ и $\sum m_l = M_L$, а в сумму слева дадут вклад только те термы, которые обладают состоянием $|M_S M_L\rangle$. Это соотношение дает нам систему уравнений, из которой константы спин-орбитального взаимодействия термов $\lambda(\gamma SL)$ могут быть выражены через одноэлектронный параметр спин-орбитального взаимодействия ζ_{nl} . При этом всегда можно получить достаточное число уравнений для определения всех $\lambda(\gamma SL)$, за исключением случаев наличия двух или более одинаковых термов, когда мы опять получим только сумму всех $\lambda(\gamma SL)$ повторяющихся термов.

Применим эти результаты для нашего частного случая конфигурации d^3 . Начнем с нормального терма 4F . Его функция с максимальными проекциями M_S и M_L представляется единственным слетеровским детерминантом, для которого, в силу того, что число электронов в оболочке меньше половины, $\sum m_s = S$ и $\sum m_l = L$, поэтому нужное уравнение системы (10.20) имеет вид:

$$SL\lambda({}^4F) = \zeta_{nd} \frac{1}{2} \sum_{m_l^a} m_l^a = \zeta_{nd} \frac{1}{2} L,$$

откуда находим

$$\lambda({}^4F) = \frac{1}{2S} \zeta_{nd} = \frac{1}{3} \zeta_{nd},$$

поскольку $S = 3/2$. Далее для блока $M_S = 3/2$ и $M_L = 1$ имеем:

$$\frac{3}{2} [\lambda({}^4F) + \lambda({}^4P)] = \zeta_{nd} \left(\frac{1}{2} \cdot 1 + \frac{1}{2} \cdot 1 \right) = \zeta_{nd},$$

поэтому

$$\lambda({}^4P) = \frac{2}{3} \zeta_{nd} - \lambda({}^4F) = \frac{1}{3} \zeta_{nd}.$$

Блок $M_S = 1/2$ и $M_L = 5$ приводит к уравнению

$$\frac{5}{2}\lambda(^2H) = \zeta_{nd} \left[\frac{1}{2} \cdot 2 + \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot 2 + \frac{1}{2} \cdot 1 \right] = \frac{1}{2}\zeta_{nd},$$

откуда находим

$$\lambda(^2H) = \frac{1}{5}\zeta_{nd}.$$

Продолжая вычисления, для остальных термов найдем:

$$\lambda(^2G) = \frac{3}{10}\zeta_{nd}, \quad \lambda(^2F) = -\frac{1}{6}\zeta_{nd}, \quad \lambda(^2P) = \frac{2}{3}\zeta_{nd},$$

$$\lambda(\gamma_1 ^2D) + \lambda(\gamma_2 ^2D) = \frac{1}{3}\zeta_{nd}.$$

Зная теперь константы спин-орбитального взаимодействия термов, мы можем вычислить матричные элементы оператора спин-орбитального взаимодействия в $SLM_S M_L$ -схеме и найти энергии компонент мультиплетов как диагональные элементы в $SLJ M_J$ -схеме. Отличные от нуля недиагональные матричные элементы могут быть вычислены аналогично тому, как мы вычисляли матричный элемент $\langle ^2H_{9/2}, 9/2 | H_{SO} | ^4F_{9/2}, 9/2 \rangle$.

Таким образом, мы в состоянии составить всю матрицу спин-орбитального взаимодействия.

Сделаем сейчас замечание относительно матрицы спин-орбитального взаимодействия для взаимно дополняющих друг друга до заполненной оболочки конфигураций, с тем, чтобы полученные результаты можно было использовать и для конфигурации d^7 . Диагональный по детерминанту матричный элемент в случае N эквивалентных электронов выглядит так:

$$\langle K | H_{SO} | K \rangle = \zeta_{nl} \sum_a m_s^a m_l^a,$$

в то время как, диагональный элемент для $4l+2-N$ электронов можно записать в виде:

$$\langle K' | H_{SO} | K' \rangle = \zeta_{nl} \left[\sum_{\substack{a, \\ \text{состояния} \\ \text{заполненной} \\ \text{оболочки } l^{4l+2}}} m_s^a m_l^a - \sum_{\substack{a, \\ \text{состояния} \\ \text{дырок}}} (-m_s^a)(-m_l^a) \right] = -\zeta_{nl} \sum_{\substack{a, \\ \text{состояния} \\ \text{электронов} \\ \text{конфигурации } l^N}} m_s^a m_l^a.$$

В этом выражении сумма по состояниям заполненной оболочки превращается в нуль, а изменение знака перед второй суммой обусловлено тем, что магнитное поле, создаваемоедвигающейся дыркой, с которым

взаимодействует собственный магнитный момент дырки, имеет противоположный знак по сравнению с полем электрона. Таким образом, диагональные элементы дырок и электронов имеют противоположные знаки. То же самое можно утверждать и относительно недиагональных элементов. Следовательно, вся матрица спин-орбитального взаимодействия для конфигурации $4l+2-N$ электронов будет иметь противоположный знак по сравнению с матрицей конфигурации N электронов. В частности и константы спин-орбитального взаимодействия термов во взаимно дополняющих конфигурациях имеют противоположные знаки. Например, для нормального терма конфигурации с оболочкой, заполненной более, чем наполовину, найдем:

$$\lambda(\text{Нормальный терм конфигурации } l^{4l+2-N}) = -\frac{1}{2S} \zeta_{nl}.$$

Поскольку одноэлектронный параметр спин-орбитального взаимодействия ζ_{nl} всегда положительная величина, то для нормального терма конфигураций с оболочкой, заполненной менее, чем наполовину, $\lambda > 0$ и, следовательно, нормальный терм таких конфигураций является нормальным мультиплетом, в котором нижним из компонент мультиплета будет уровень с наименьшим значением J . То же самое можно сказать и для большинства других мультиплетов такой конфигурации, однако существуют и исключения. Так в нашем примере $\lambda(^2F) = -\frac{1}{6} \zeta_{nd}$. Для конфигураций с оболочкой, заполненной более, чем наполовину, наоборот, нормальный терм и большинство других термов являются обращенными мультиплетами. Если конфигурация будет содержать оболочку, заполненную ровно на половину, то для всех ее термов константа спин-орбитального взаимодействия λ в рассматриваемом приближении окажется равной нулю. Это связано с тем, что на такую оболочку можно смотреть как на состоящую, либо из $(2l+1)$ электронов, либо - из $(2l+1)$ дырок.

11. Сравнение теории с экспериментальными данными

Имея полностью составленные матрицы электростатического и спин-орбитального взаимодействий электронов и предполагая, что это основные взаимодействия, которые в состоянии объяснить наблюдаемые спектры, можно попытаться провести сравнение развитой теории с экспериментом. Однако, в случае конфигурации d^3 мы сразу же сталкиваемся с необходимостью диагонализации для спин-орбитального взаимодействия матрицы пятого порядка. Поскольку руками мы этого не можем осуществить, то встанем опять на путь приближений. Допустим, что рассматриваемые атомы можно описать в рамках рессель-саундерсовского приближения, которое позволит нам пренебречь недиагональными по термам матричными элементами спин-орбитального взаимодействия. Тогда сравнение с экспериментально наблюдаемыми уровнями энергии можно провести в два этапа: вначале сравнить с теорией положения термов, а уже затем положения компонент мультиплетов. Возможность такого разделения основывается на следующем обстоятельстве. Возмущение терма спин-орбитальным взаимодействием обладает тем свойством, что среднее возмущение всех состояний терма равно нулю. Действительно, вычисляя шпур матрицы спин-орбитального взаимодействия $H_{so} = \lambda(SL)$ в пределах одного терма, в представлении $SLM_S M_L$, получаем

$$\sum_{M_S, M_L} \langle SLM_S M_L | H_{so} | SLM_S M_L \rangle = \lambda \sum_{M_S, M_L} \langle M_S M_L | (SL) | M_S M_L \rangle = \lambda \sum_{M_S, M_L} M_S M_L = 0,$$

так как все M_S и M_L для терма скомпенсируют друг друга. Далее, при переходе от представления $SLM_S M_L$ к представлению $SLJ M_J$ шпур останется без изменения и будет, с одной стороны, равен нулю, а, с другой - сумме всех энергий компонент мультиплета, умноженных на кратности их вырождения, т. е. будем иметь:

$$\sum_{S+L \geq J \leq |S-L|} E_J (2J+1) = 0.$$

Таким образом, если мы возьмем экспериментально наблюдаемые энергии компонент мультиплета, умножим их на кратности вырождения и все сложим, то в результате вклады спин-орбитального взаимодействия

взаимно компенсируются, и мы получим $(2S+1)(2L+1)$ раз энергию терма E_{SL} в отсутствие спин-орбитального взаимодействия. Энергии E_{SL} , определяемые посредством такой процедуры:

$$E_{SL} = \frac{1}{(2S+1)(2L+1)} \sum_J (2J+1) E_J, \quad (11.1)$$

называют центрами тяжести термов. Если у нас есть основания полагать, что E_{SL} обусловлены главным образом электростатическим взаимодействием электронов, то именно эти величины мы можем сопоставлять с полученными ранее теоретическими энергиями термов.

Как уже отмечалось ранее, конфигурация d^3 реализуется у многих ионов переходных групп. Из них наиболее интересным с практической точки зрения является ион Cr^{3+} , который, входя в качестве примеси в различные кристаллы, наделяет их очень важными в технологическом отношении свойствами. Экспериментальные положения уровней энергии основной конфигурации d^3 трехкратно ионизированного атома Cr IV можно взять из работы [14], где они представлены в виде следующей таблицы:

Таблица 1. Уровни энергии свободного иона Cr IV.

Конфигурация	Терм	J	Энергия (см ⁻¹)	Положение ц.т. терма
$3d^3$	4F	3/2	0.0	547.5 (0.0)
		5/2	237.4	
		7/2	556.4	
		9/2	945.5	
$3d^3$	4P	$\frac{1}{2}$	14059.9	14305.2 (13757.7)
		3/2	14177.5	
		5/2	14472.2	
$3d^3$	2G	7/2	15053.6	15247.4 (14699.9)
		9/2	15402.4	
$3d^3$	2P	3/2	19439.4	19466.5 (18919.0)
		1/2	19520.8	
$3d^3$	2D	3/2	20651.0	20659.7 (20112.2)
		5/2	20665.5	
$3d^3$	2H	9/2	21066.9	21205.6 (20658.1)
		11/2	21321.1	
$3d^3$	2F	7/2	34364.3	34446.8 (33899.3)
		5/2	34556.9	
$3d^3$	^2_+D	5/2	52976.4	53043.3 (52495.8)

		3/2	53143.8	
$3d^24s$	2F	3/2	103996.5	
	2S	1/2	155354.4	

Аналогичную информацию об уровнях энергии свободных атомов и ионов большинства элементов периодической системы можно взять из таблиц [15], либо найти на сайте NIST Atomic Spectra Database Data.

В представленной таблице в крайнем левом столбце указана конфигурация иона, в следующем столбце приведен ее терм, затем следует значение J компоненты мультиплета, в четвертом столбце даны энергии этих компонент, выраженные в см^{-1} . Следует сказать, что в оптической и микроволновой спектроскопии энергия очень часто выражается именно в этих единицах, поскольку она тогда сразу дает информацию о длине волны излучения или поглощения, соответствующего энергетического перехода. Чтобы связать эту единицу энергии с единицей энергии эргом, вспомним, что энергия E выражается через длину волны λ соотношением:

$$E = \hbar\omega = 2\pi\hbar\nu = 2\pi\hbar/T = 2\pi\hbar c/\lambda.$$

Отсюда заключаем, что для получения энергии, выраженной в единицах см^{-1} , необходимо энергию, выраженную в эргах, поделить на $2\pi\hbar c$. Таким образом, заключаем, что единица (1 см^{-1}) $\sim 2 \cdot 10^{-16}$ эрг, т. е. является очень малой величиной, тем не менее, удобной для использования в спектроскопии. В левой стороне пятого столбца таблицы представлены энергии центров тяжести термов, вычисленные по формуле (11.1), а в круглых скобках приведены их положения по отношению к центру тяжести нормального терма 4F .

Поскольку мы собираемся сравнить теорию с экспериментом на примере основной конфигурации $3d^3$, только ее уровни и представлены в таблице. Следующая возбужденная конфигурация $3d^24s$ начинается с 103996.5 см^{-1} с уровня $^2F_{3/2}$ и для того, чтобы показать ее протяженность в таблице приводится энергия еще ее самого верхнего уровня $^2S_{1/2}$.

Теоретические выражения энергий термов через радиальные интегралы F_k были получены в разделе 10. Не трудно заметить, что число интегралов меньше числа термов, поэтому мы можем эти интегралы исключить и получить для некоторых расстояний между термами ряд соотношений, не зависящих от конкретного вида центрального поля. В частности, обнаруживаем, что

$$E(^2P) = E(^2H), \frac{E(^2F) - E(^2H)}{E(^2P) - E(^2G)} = 3, \frac{E(^2F) - E(^2H)}{E(^4P) - E(^4F)} = 1. \quad (11.2)$$

Используя данные, представленные в таблице, видим, что энергия терма 2P 18919.0 см^{-1} вовсе не совпадает с энергией 20658.1 см^{-1} терма 2H . Для второго соотношения из (11.2) получаем 3.14 вместо 3, а для третьего соотношения находим 0.96 вместо единицы. Следовательно, экспериментальные отношения разностей энергии получаются достаточно близкими к теоретическим, а энергии термов 2P и 2H в эксперименте отличаются друг от друга, примерно, на 1739 см^{-1} . Такое не соответствие может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, возможно, не верно наше пренебрежение недиагональными матричными элементами спин-орбитального взаимодействия, а, следовательно, и не точно найдены экспериментальные положения центров тяжести термов. Во-вторых, могут быть не правильны теоретические выражения для энергий термов, полученные в одно конфигурационном приближении. Учет влияния других четных конфигураций, таких как $3d^24s$, $3d^24d$, $3d^25s$, приведет к изменению энергий термов, так как мы вынуждены будем учесть матричные элементы электростатического взаимодействия электронов, недиагональные по конфигурации. Тем не менее, если, оставаясь в рамках принятых приближений, решить уравнения для радиальных функций, вычислить на них интегралы F_k и после подстановки в выражения энергий попытаться сравнить теоретические значения с экспериментальными, то мы обнаружим, что теоретические положения уровней энергии на несколько сотен см^{-1} будут не согласовываться с экспериментальными значениями.

В связи с этим широкое распространение получил такой подход к делу, при котором путем варьирования радиальных интегралов, рассматриваемых в качестве параметров, добиваются, насколько это возможно, наилучшего согласия теории с экспериментом. Для осуществления такого подхода в нашем случае обратим внимание вначале на то, что выражения энергий термов приобретают более простой вид, если вместо величин F_0 , F_2 и F_4 ввести так называемые “параметры Рака” A , B и C [3]:

$$A = F_0 - 49F_4 = F^0 - \frac{F^4}{9}, \quad B = F_2 - 5F_4 = \frac{9F^2 - 5F^4}{441}, \quad C = 35F_4 = \frac{5F^4}{63}.$$

Тогда для энергий термов будем иметь:

$$\begin{aligned}
E(^2F) &= 3A + 9B + 3C, \quad E(^2H) = 3A - 6B + 3C, \quad E(^2G) = 3A - 11B + 3C, \\
E(^2P) &= 3A - 6B + 3C, \quad E(^4P) = 3A, \quad E(^4F) = 3A - 15B \\
E(^2_{\pm}D) &= 3A + 5B + 5C \pm (193B^2 + 8BC + 4C^2)^{\frac{1}{2}}.
\end{aligned} \tag{11.3}$$

Параметр A мы не можем определить, поскольку он одинаково входит в выражения энергий всех термов, а экспериментально измеряются частоты переходов, т.е. разности соответствующих энергий. Для нахождения параметров B и C составляем систему уравнений¹:

$$\begin{aligned}
E(^4P) - E(^4F) &= 15B = 13758, \\
E(^2G) - E(^4F) &= 4B + 3C = 14670, \\
E(^2P) - E(^4F) &= 9B + 3C = 18919, \\
E(^2_{-}D) - E(^4F) &= 20B + 5C - (193B^2 + 8BC + 4C^2)^{\frac{1}{2}} = 20112, \\
E(^2H) - E(^4F) &= 9B + 3C = 20658, \\
E(^2F) - E(^4F) &= 24B + 3C = 33899, \\
E(^2_{+}D) - E(^4F) &= 20B + 5C + (193B^2 + 8BC + 4C^2)^{\frac{1}{2}} = 52496,
\end{aligned} \tag{11.4}$$

которая оказывается несовместной. Для ее решения можно воспользоваться методом наименьших квадратов. Записываем так называемую функцию невязки S , представляющую собой сумму разностей квадратов отклонений теоретических значений разностей энергий от экспериментальных:

$$\begin{aligned}
S &= (15B - 13758)^2 + (4B + 3C - 14670)^2 + (9B + 3C - 18919)^2 + \\
&+ [20B + 5C - (193B^2 + 8BC + 4C^2)^{\frac{1}{2}} - 20112]^2 + (9B + 3C - 20658)^2 + \\
&+ (24B + 3C - 33899)^2 + [20B + 5C + (193B^2 + 8BC + 4C^2)^{\frac{1}{2}} - 52496]^2
\end{aligned} \tag{11.5}$$

и требуем, чтобы она была минимальной. Поскольку S является функцией двух параметров B и C , то требование ее минимума сведется к требованию превращения в нуль двух частных производных:

$$\frac{\partial S}{\partial B} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial C} = 0, \tag{11.6}$$

что дает нам систему двух теперь уже совместных уравнений. В качестве первого шага ее решения оставим в функции невязки только пять

¹ Далее, для простоты, опустим единицу измерения энергии см^{-1} и, кроме того, все дальнейшие вычисления будем проводить с точностью до 1 см^{-1} .

слагаемых, исключив из нее члены, относящиеся к повторяющимся термам, с тем, чтобы задачу можно было решить руками без использования компьютера. Получаем систему:

$$1958B + 276C = 2869638, \quad 276B + 72C = 528876,$$

из которой находим: $B = 936$ и $C = 3758$. С этими величинами параметров для энергий термов E^T получаем следующие значения:

E^T	$E^{\mathfrak{D}}$	Δ
$E(^4P) - E(^4F) = 14038$	(13758)	280
$E(^2G) - E(^4F) = 15017$	(14700)	317
$E(^2P) - E(^4F) = 19697$	(18919)	778
$E(^2D) - E(^4F) = 21581$	(20112)	1469
$E(^2H) - E(^4F) = 19697$	(20658)	-961
$E(^2F) - E(^4F) = 33736$	(33899)	-163
$E(^2D_+) - E(^4F) = 53435$	(52496)	939.

Сравнивая их с экспериментальными значениями $E^{\mathfrak{D}}$, приведенными здесь же в круглых скобках, видим, что отклонения $\Delta = E^T - E^{\mathfrak{D}}$ (представленные в последнем столбце) теоретических положений термов от экспериментальных составляет несколько сотен см^{-1} . При этом обнаруживается, что наибольшими являются величины отклонений для повторяющихся термов 2D , которые были исключены из функции невязки. Попробуем исправить положение, решая систему из всех семи уравнений, используя для этой цели какую-либо из математических оболочек, такую как Maple или Mathcad. Наилучшее описание экспериментальных данных получаем сейчас с параметрами: $B = 946$ и $C = 3788$, а его результаты таковы:

E^T	$E^{\mathfrak{D}}$	Δ
$E(^4P) - E(^4F) = 14189$	(13758)	431
$E(^2G) - E(^4F) = 14546$	(14700)	-154
$E(^2P) - E(^4F) = 19276$	(18919)	357
$E(^2D) - E(^4F) = 21003$	(20112)	891
$E(^2H) - E(^4F) = 19276$	(20658)	-1382
$E(^2F) - E(^4F) = 33464$	(33899)	-435
$E(^2D_+) - E(^4F) = 52709$	(52496)	213.

Ситуация с повторяющимися термами действительно несколько улучшилась, но значительно ухудшилось поведение терма 2H . К тому же, если для характеристики качества теоретического описания эксперимента использовать так называемое “стандартное отклонение” (rms deviation), или среднеквадратичную ошибку (rms error), определяемые выражением:

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n (E_i^T - E_i^{\mathcal{O}})^2 / (n - m)}, \quad (11.7)$$

где E^T - вычисленная энергия уровня, $E^{\mathcal{O}}$ - энергия определенная из эксперимента, n - число описываемых уровней, а m - количество варьируемых параметров, то мы обнаружим, что во втором варианте расчета $\sigma = 809 \text{ см}^{-1}$. в то время как, в первом оно было равно 760 см^{-1} . Конечно, надо иметь в виду, что в первом варианте в процедуре подгонки мы использовали только пять уровней, а энергии спаренных термов находились затем по теоретическим выражениям с найденными значениями параметров.

Перейдем к анализу структуры мультиплетов. Прежде всего, обращаем внимание на то, что мультиплет 2F , как и предсказывает теория ($\lambda({}^2F) = -\frac{1}{6}\zeta_{3d}$), является обращенным мультиплетом. Из таблицы 1 имеем для него $E_{7/2} - E_{5/2} = 34364 - 34557 = -193 = 7/2 \lambda$, поэтому $\lambda = 55 \text{ см}^{-1}$, и $\zeta_{3d} = 330 \text{ см}^{-1}$. Однако, вопреки теоретическому значению константы спин-орбитального взаимодействия: $\lambda({}^2P) = \frac{2}{3}\zeta_{3d}$, мультиплет 2P тоже обращен, так как $E_{3/2} - E_{1/2} = 19439 - 19521 = -82 = 3/2 \lambda$, поэтому $\lambda = -55 \text{ см}^{-1}$. Отсюда получаем $\zeta_{3d} = -82 \text{ см}^{-1}$, но этого в принципе не может быть, так как одноэлектронный параметр спин-орбитального взаимодействия ζ_{3d} по определению положительная величина. Чтобы иметь представление о том, насколько хорошо интервал между компонентами мультиплетов следует правилу интервалов Ланде, а константы спин-орбитального взаимодействия λ различных термов подчиняется их теоретическим выражениям через одноэлектронный параметр спин-орбитального взаимодействия ζ_{3d} , ниже приводится перечень значений λ и ζ_{3d} , вычисленных из наблюдаемых интервалов таблицы 1:

терм	λ	ζ_{3d}
4F	95, 91, 86	285, 273, 258
4P	78, 118	235, 354
2G	77	258
2P	-55	-82
2H	46	231
2F	-55	330.

Здесь не представлены величины для термов 2D , так как их получение требует длительных вычислений.

Если бы правило интервалов Ланде и приближение Рессель-Саундерса строго выполнялись, то все значения λ для одного и того же терма и все значения ζ_{3d} для всей оболочки $3d$ были бы равны между собой. На самом же деле, как видим, это далеко не так. Обычно в качестве приемлемых экспериментальных значений принимают некоторые промежуточные, которые наилучшим образом объясняют все наблюдаемые интервалы.

Улучшения описания эксперимента можно попытаться достичь посредством составления полной матрицы электростатического и спин-орбитального взаимодействий электронов на всех 19-ти состояниях конфигурации $3d^3$ в $SLJM_J$ -представлении. Однако, сопоставление корней этой матрицы с экспериментальными уровнями энергии посредством процедуры наименьших квадратов с использованием трех варьируемых параметров B , C и ζ_{3d} к существенному прогрессу не привело, и теория по-прежнему предсказывала неверную тонкую структуру терма 2P и не правильное расположение некоторых компонент других мультиплетов.

Причина неудач, как выяснилось благодаря трудам многих исследователей, заключается в использовании одно конфигурационного приближения и игнорировании ряда малых взаимодействий, не принимавшихся во внимание в выше развитой теории. К взаимодействиям последнего типа следует отнести спин-спиновые взаимодействия электронов, а также взаимодействия спинов одних электронов с орбитальным движением других электронов, которые могут заметно влиять на интервалы внутри мультиплетов. В связи с этим, рассматриваемое до сих пор спин-орбитальное взаимодействие называют обычным спин-орбитальным взаимодействием, или взаимодействием спинов со своими собственными орбитами.

Учет всех этих эффектов, разумеется, может быть проведен в рамках изложенных классических методов, однако, рассмотрение дополнительных взаимодействий в вычислительном смысле становится настолько трудоемким, что практически оказывается неосуществимым. Более того, если атом будет иметь незаполненные f -оболочки, то вычислительные трудности становятся непреодолимыми даже при попытках проведения расчетов в одно конфигурационном приближении, не говоря уже об анализе более тонких сторон спектров.

Из всего сказанного следует, что для дальнейшего развития теории атомных спектров требуется радикальное усовершенствование вычислительных методов. Такое коренное улучшение расчетной техники было начато новаторскими работами Дж. Рака [2-5]. Основным преимуществом методов Рака по сравнению с методами, основанными на употреблении слетеровских детерминантов, является более полное использование теории связи угловых моментов. Это дает возможность различать однотипные термы по их генеалогии и вычислять матричные элементы в непосредственно интересующей нас схеме, минуя слетеровские детерминанты. Кстати сказать, расчеты, выполненные в работе [16] с использованием операторной техники Рака, в которых были учтены межконфигурационные эффекты и релятивистские взаимодействия, позволили описать экспериментальные уровни энергии иона Cr IV , представленные в таблице 1, со среднеквадратичной погрешностью σ (11.7), равной всего 5 см^{-1} .

Изложению операторной техники Рака в теории спектров атомов и ионов переходных и редкоземельных элементов будет посвящена вторая часть данного пособия. В рамках этой техники будут рассмотрены как внутри атомные взаимодействия, так и взаимодействие атома с кристаллическим и внешним магнитным полями.

Библиография

Цитированная литература

1. Кондон Е., Шорти Г. Теория атомных спектров, М., ИИЛ, 1949.
2. Racah G. Phys. Rev. 1942. V. 61. № 3. P. 186-197.
3. Racah G. Phys. Rev. 1942 V. 62. № 9. P. 438-462.
4. Racah. G. Phys. Rev. 1943. V. 63. № 9. P. 367-382.
5. Racah G. Phys. Rev. 1949. V. 76. № 9. P. 1352-1365.
6. Slater J.C. Phys. Rev. 1929. V. 34. № 10. P. 1293-1322.
7. Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М. Квантовая механика, М., ГИФМЛ, 1963.
8. Judd B.R. Operator Techniques in Atomic Spectroscopy, Princeton University Press Princeton, New Jersey, 1998.
9. Юцис А.П., Бандзайтис А.А. Теория момента количества движения в квантовой механике. Вильнюс, Минтис, 1965.
10. Regge T. Nuovo Cimento. 1958. V. 10. № 3. P. 544-545.
11. Gray N. and Wills L. Phys. Rev. 1931. V. 38. P. 248.
12. Gaunt J.A. Phil. Trans. Roy. Soc. 1929. V. A228. P. 195.
13. Гобсон Е., Теория сферических и эллипсоидальных функций, М., ИИЛ, 1952.
14. Ekberg J.O., Engstrom L. Phys. Scr. 1982. V. 25. № 4. P. 611.
15. Sugar J. and Corliss C. J Phys. Chem. Ref. Data 1985. V. 14, Supplement № 2.; Martin W.C., Zalubas R., Hagan L. 1978. Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand.(US) V. 60.
16. Леушин А.М., Ириняков Е.Н. Опт. и спектр. 2006. Т. 100. № 3. С. 368 - 373.

Рекомендуемая литература

1. Кондон Е., Шорти Г. Теория атомных спектров, М., ИИЛ, 1949.
2. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров, М., ГИФМЛ, 1963.
3. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. М., Мир, 1964.
4. Никитин А.А., Рудзикас З.Б. Основы теории спектров атомов и ионов, М., ГИФМЛ, 1983.
5. Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф. Теория оптических спектров ионов переходных металлов, М., Наука, ГРФМЛ, 1977.
6. Левинсон И.Б., Никитин А.А. Руководство по теоретическому вычислению интенсивностей линий в атомных спектрах, Из-во ЛГУ, 1962.
7. Rotenberg M., Metropolis N., Bivins R., Woten J.K. Jr. The 3- j and 6- j symbols, Cambridge. Massachusetts. The Technology Press, 1959.
8. Юцис А.П., Левинсон И.Б., Ванагас В.В. Математический аппарат теории момента количества движения, Вильнюс, ГИПНЛ, 1960.
9. Юцис А.П., Савукинас А.Ю., Математические основы теории атома, Вильнюс, Из-во "Минтис", 1972.
10. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента, Ленинград, "Наука", 1975.
11. Биденхарн Л., Лаук Дж. Угловой момент в квантовой физике, Т. 1 и 2, М., МИР, 1984.
12. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, Т. 2, М., МИР, 1973.
13. Judd B.R. Operator Techniques in Atomic Spectroscopy, Princeton University Press Princeton, New Jersey, 1998.